N° d'ordre 297

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 4542

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel COUZI

Étude par spectroscopie infrarouge des interactions du fluorure d'hydrogène avec divers composés moléculaires et ioniques.

Soutenue le 6 juillet 1970, devant la Commission d'Examen :

M. B. LEMANCEAU, Professeur ..... *Président*

M^lle M.L. JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris ....

M. G. CHARLOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris .... } *Examinateurs*

M. J. LASCOMBE, Professeur .....

M. P.V. HUONG, Maître de Recherche au C.N.R.S. .....

— 1970 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543506_0002

N° d'ordre 297

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S

A. O. 4542

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel COUZI

Étude par spectroscopie infrarouge des interactions du fluorure d'hydrogène avec divers composés moléculaires et ioniques.

Soutenue le 6 juillet 1970, devant la Commission d'Examen :

M. B. LEMANCEAU, Professeur	*Président*
M^lle M.L. JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	*Examinateurs*
M. G. CHARLOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	
M. J. LASCOMBE, Professeur	
M. P.V. HUONG, Maître de Recherche au C.N.R.S.	

— 1970 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique ratinnnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physiqu
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique

M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
Mlle LAFFITTE	Physique
M. CLIN	Géologie
M. DESTRIAU	Chimie
M. BOTHOREL	Chimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. LOCHET	Physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. ANDRE	Zoologie et physiologie animale
M. AUROUZE	Hydrogéologie
M. HAUGAZEAU	Informatique
M. FRESNEL	Calcul infinitésimal
M. SOURISSEAU	Chimie
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CHARRU	Physique

M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P.	Chimie œnologique
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. MOYES	Géologie
M. BERNET	Génétique
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. DRESS	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT	Physique
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. DE MATHAN supplé par M. DAMEY	Mathématiques
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques

Conseiller administratif :

M. LLORENS

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

Monsieur le Professeur LASCOMBE a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, à la Faculté des Sciences de Bordeaux. Il a toujours suivi mon travail avec intérêt et m'a fait sans cesse bénéficier de ses précieux conseils et de ses encouragements. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma très profonde reconnaissance.

Monsieur PHAM VAN HUONG, Maître de Recherche au C.N.R.S., a dirigé ce travail. En toutes circonstances, il a su me faire profiter de sa grande expérience et m'a apporté une aide constante et amicale. C'est avec un très grand plaisir que je lui exprime ma très profonde gratitude.

Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, m'a toujours témoigné des sentiments bienveillants et a accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici mon profond respect et mes sincères remerciements.

Je prie Monsieur le Professeur LEMANCEAU, qui me fait l'honneur de présider mon jury de thèse, d'agréer l'expression de ma sincère gratitude.

Monsieur le Professeur CHARLOT, de la Faculté des Sciences de Paris, malgré ses lourdes charges, a bien voulu venir juger mon travail. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur PACAULT, Membre Correspondant de l'Académie des Sciences, pour sa bienveillance à mon égard et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

L'aide amicale de tous les membres des laboratoires de Spectroscopie Infrarouge et de Chimie-Physique m'a toujours été d'un grand secours. Je tiens à les remercier tous, techniciens et chercheurs, et plus particulièrement Monsieur CORNUT, dont j'ai apprécié l'aide efficace et dévouée lors des manipulations à basses températures, Messieurs DEVAURE, LASSEGUES, MARTIN, DALEAU, PERROT, ROCHE, GRANGE, GIPOULOU

et CALOINE, Mesdemoiselles GARRIGOU-LAGRANGE et FOREL, Maîtres de Recherche au C.N.R.S. et Monsieur le Professeur PINEAU. Je ne saurais oublier Madame CORNUT, Mademoiselle JESEL et Monsieur MOINEAU pour leur précieuse contribution à l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie enfin le Commissariat à l'Energie Atomique dont l'aide matérielle a grandement facilité mes recherches.

INTRODUCTION

Le fluorure d'hydrogène a suscité notre intérêt car il provoque des interactions moléculaires très importantes. En effet, cette molécule diatomique très polaire peut former des liaisons hydrogène fortes avec elle-même (5, 88, 92, 95, 107, 108, 125, 154) ou avec divers composés accepteurs de proton (1, 3, 4, 62, 115). En outre, le fluorure d'hydrogène liquide est un milieu très acide et de forte constante diélectrique, bon solvant de composés ioniques, dans lequel des bases organiques même très faibles sont susceptibles d'être protonées (21, 64, 92, 107, 119, 120, 126, 127, 141).

La structure des agrégats formés a fait l'objet de quelques travaux récents. Les multimères de HF ont été étudiés en phase gazeuse par résonance magnétique nucléaire (74, 118), par spectroscopie infrarouge (154 à 156) et par diffraction électronique (7, 95) et en phase liquide par diffusion des neutrons lents (12). Les interactions avec les bases organiques en phase gazeuse et à l'état liquide ont également fait l'objet d'études spectroscopiques (1, 3, 4, 37, 62, 98, 119, 120, 133).

Néanmoins, de nombreux problèmes persistent encore ; ils concernent aussi bien la structure des multimères de fluorure d'hydrogène que celle des agrégats formés par liaison hydrogène avec les accepteurs de

proton et celle des solutions ioniques dans HF liquide.

La spectroscopie infrarouge, qui permet de détecter facilement les liaisons hydrogène, semble être une technique appropriée pour aborder ces divers problèmes. Nous avons donc tenté d'étudier par cette technique les interactions moléculaires et l'ionisation du fluorure d'hydrogène en présence de divers composés organiques et minéraux. Certes, au premier abord, ces recherches se heurtaient non seulement à des difficultés technologiques liées surtout au pouvoir corrosif du fluorure d'hydrogène, mais aussi à la complexité des phénomènes. Néanmoins, nous pouvions nous appuyer sur l'expérience acquise au laboratoire dans l'étude de problèmes relativement voisins (27, 61, 62, 69, 98, 114, 115, 143).

Ce mémoire, qui a pour objet de présenter nos principaux résultats, est constitué de deux parties.

La première a trait uniquement aux interactions par liaisons hydrogène entre molécules. Elle concerne donc l'autoassociation du fluorure d'hydrogène à l'état gazeux, la complexation de HF avec des bases organiques également à l'état gazeux et enfin, les mélanges de HF et de bases à l'état liquide dans des conditions telles qu'il n'y ait pas d'ionisation.

La deuxième partie est consacrée aux milieux ioniques, qu'il s'agisse des solutions de sels minéraux dans HF liquide ou de composés moléculaires acides ou basiques donnant avec le fluorure d'hydrogène des réactions de transfert de proton.

PREMIERE PARTIE

STRUCTURE DES COMPLEXES MOLECULAIRES DU FLUORURE D'HYDROGENE

INTRODUCTION

Avant d'aborder l'étude des interactions du fluorure d'hydrogène liquide avec des composés moléculaires ou ioniques, il était important de bien connaître, dans des cas simples, la répercussion de la liaison hydrogène sur le spectre vibrationnel du fluorure d'hydrogène.

C'est la raison pour laquelle nous avons voulu tout d'abord, malgré l'importance des travaux antérieurs de Smith (154, 155, 156), reprendre l'analyse du spectre vibrationnel du fluorure d'hydrogène à l'état gazeux, en fonction de la pression et de la température.

C'est également la raison qui nous a conduit à faire une étude complète des interactions du fluorure d'hydrogène avec les bases organiques dans ce même état physique.

Comme nous le verrons, les résultats obtenus ont guidé notre analyse du spectre des mélanges du fluorure d'hydrogène et des bases organiques en phase liquide.

CHAPITRE 1

MULTIMERES DU FLUORURE D'HYDROGENE EN PHASE GAZEUSE

INTRODUCTION

Le fluorure d'hydrogène peut s'autoassocier par l'intermédiaire de liaisons hydrogène F-H. . . F. Le degré de cette autoassociation peut être très variable selon les conditions et les multimères résultants peuvent avoir des structures en chaînes ouvertes ou fermées.

Dès 1889, la valeur élevée de la densité de vapeur du fluorure d'hydrogène a été attribuée à l'existence des multimères en équilibre avec des monomères (162). Des mesures plus récentes ont suggéré l'existence de dimères et d'hexamères (13, 14, 50, 117, 121, 153). Les premiers résultats de diffraction électronique (7) et de polarisation diélectrique (9,136) avaient amené Briegleb à supposer que tous les multimères sont en chaînes ouvertes (13). Des travaux sur les chaleurs spécifiques conduisent par contre à l'hypothèse de l'équilibre entre multimères ouverts et multimères cycliques (47). Les études récentes de constantes diélectriques par microondes suggèrent, contrairement

aux premiers résultats (9,136), que les multimères cycliques sont prédominants (122). Enfin de toutes dernières analyses en résonance magnétique nucléaire (74,118) et en diffraction électronique (95) semblent montrer que ces multimères cycliques prédominants sont des hexamères.

L'analyse du phénomène de multimérisation du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse a donc marqué une progression satisfaisante. Néanmoins, dans toutes les techniques que nous avons mentionnées, les différents modèles d'autoassociation ont été proposés souvent pour rendre compte de mesures macrophysiques. La spectroscopie infrarouge, quant à elle, a l'avantage de pouvoir fréquemment caractériser les différents multimères par des absorptions distinctes (19, 71, 152, 154, 155, 156). C'est ainsi que Smith, par des études faites à diverses pressions et températures, a pu distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des monomères, dimères, tétramères et hexamères (154, 155, 156). En ce qui concerne les proportions respectives de ces espèces autoassociées, un désaccord persiste encore entre divers auteurs (121, 154).

De l'ensemble de ces travaux sur l'autoassociation du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse se dégagent les conclusions suivantes :

- l'existence des dimères, tétramères et hexamères semble probable, celle de multimères intermédiaires ou supérieurs n'étant toutefois pas exclue;

- seule une structure cyclique a souvent été retenue pour l'hexamère ; quant aux autres multimères, leurs structures ne sont pas connues;

- l'attribution du spectre de vibration de ces espèces pose encore des problèmes.

Rappelons pour comparaison que la structure cristalline du fluorure d'hydrogène est bien établie par la diffraction des rayons X (5). Le cristal est constitué de chaînes zig-zag planes et infinies de molécules de HF liées par des ponts d'hydrogène dissymétriques, la distance F...F étant de 2,49 Å, l'angle $\widehat{FFF}$ de 120° et la distance F-H étant évaluée à 1,02 Å (163). Signalons d'autre part que si la formation des chaînes est bien établie dans le solide, la structure du fluorure d'hydrogène liquide n'est pas connue.

Afin d'apporter une contribution à l'étude de la structure des espèces multimères du fluorure d'hydrogène, nous avons enregistré et analysé les spectres infrarouges du fluorure d'hydrogène et du fluorure de deutérium à l'état gazeux. Notre discussion sera basée sur le dénombrement des vibrations des multimères selon la théorie des groupes, sur nos résultats nouveaux concernant les multimères mixtes de HF et de DF, ainsi que sur les résultats antérieurs de Smith (154, 155, 156).

RESULTATS

Les spectres infrarouges du fluorure d'hydrogène, du fluorure de deutérium et de leurs mélanges à l'état gazeux sont représentés sur les figures 1 et 2.

1) A température ordinaire, pour des pressions supérieures à 15 cm de mercure, le fluorure d'hydrogène présente plusieurs absorptions nouvelles par rapport au spectre du monomère. Un grand nombre de ces absorptions ont été déjà observées et attribuées par Smith à des dimères, tétramères et hexamères (154, 155). L'intensité relative de ces bandes varie avec la pression et la température (fig. 1). Elles se situent dans trois régions spectrales :

a) Dans la région des vibrations de valence ν(FH), le massif le plus intense composé d'un doublet dont les maximums se trouvent à 3490 et 3390 cm^{-1} (fig. 1), a été attribué aux tétramères et hexamères (154). Il apparaît en outre, au voisinage de la raie de vibration-rotation P(2) des monomères, de faibles bandes à 3860 et 3890 cm^{-1} ainsi qu'une faible absorption vers 3965 cm^{-1}, entre les raies R(o) et P(1), attribuées aux dimères (154, 155).

b) Dans la région de 900 à 200 cm^{-1}, correspondant à celle des vibrations de "déformation" δ(FH) des multimères, on observe

une bande intense à 680 cm^{-1} accompagnée d'une épaule à 800 cm^{-1}. On observe quelquefois une bande de structure PQR à 390 cm^{-1} dont l'intensité peut être exaltée considérablement lorsqu'on met le fluorure d'hydrogène en contact avec du verre. Avec du fluorure d'hydrogène distillé plusieurs fois ou électrolytique, la bande PQR à 390 cm^{-1} disparaît complètement. Nous pensons, en accord avec Smith (156), que cette absorption est due à la vibration ν_4 de SiF_4 (70, 96) en général présent comme impureté dans le fluorure d'hydrogène, et non à un trimère comme l'avait pensé Hollenberg (77). Notons que la bande à 390 cm^{-1}, lorsqu'elle est observée, est toujours accompagnée d'une bande fine et plus intense à 1030 cm^{-1} correspondant à la vibration ν_3 de SiF_4 (70, 96). Cette dernière absorption a été attribuée par erreur à un multimère de HF (28). Signalons qu'en l'absence de SiF_4, il persiste, à des pressions supérieures à 15 cm Hg, une très faible absorption (156), que nous situons à 381 cm^{-1}. Cette absorption disparaît quand on diminue la pression de HF. Elle doit donc correspondre à une espèce autoassociée.

c) Enfin vers 1200 cm^{-1} figurent des absorptions diffuses de faible intensité qui apparaissent en mêmetemps que la bande intense à 680 cm^{-1} déjà signalée.

2) Le fluorure de deutérium dans les mêmes conditions présente un spectre analogue à celui du fluorure d'hydrogène ; les fréquences des absorptions de ces deux composés sont dans un rapport voisin de $\sqrt{2}$.

3) Les spectres infrarouges des mélanges de HF et de DF sont par contre très différents de ceux des espèces isotopiquement pures. Dans la région des vibrations de valence ν(FH) et ν(FD) des multimères, l'allure du spectre varie fortement selon la proportion de HF et de DF dans le mélange (fig. 2). Nous décrirons ces spectres d'une manière plus détaillée au cours de la discussion.

DISCUSSION

Avant d'analyser nos spectres, nous allons déterminer, à l'aide de la théorie des groupes, le nombre des vibrations actives en infrarouge pour chaque multimère selon sa structure.

Rappelons que le spectre infrarouge du fluorure d'hydrogène monomère gazeux est constitué de deux ensembles de raies : l'un observé vers 4000 cm^{-1} correspond à la vibration de valence ν(FH) (109, 110, 161) et l'autre, situé dans le lointain infrarouge résulte de la rotation pure (123, 142, 144).

Pour chaque type de multimère, on prévoit de nouveaux modes de vibration dus à leur structure polyatomique. En particulier, on attend plusieurs vibrations de valence ν(FH) provenant d'une part de vibrateurs F-H différents et d'autre part du couplage qui peut avoir lieu entre deux vibrateurs F-H identiques ou quasi-identiques. On sait en effet que lorsqu'un vibrateur n'est pas isolé et se trouve solidement incorporé au voisinage de vibrateurs de même nature, il existe un couplage et les bandes des vibrations correspondantes peuvent éclater en plusieurs composantes. Ce phénomène se rencontre souvent avec des édifices cristallins (124). Hornig a montré qu'il en est ainsi pour la vibration ν(FH) du fluorure d'hydrogène solide (108, 147) qui existe sous forme de chaînes zig-zag (5). Pour les multimères du fluorure d'hydrogène à l'état gazeux, on peut penser qu'un tel couplage a lieu, puisque la rigidité de ces édifices est prouvée par la présence des vibrations de déformation δ(FH) vers 700 cm^{-1}. Ce couplage doit se traduire par l'apparition d'une ou plusieurs bandes ν(FH) selon le multimère (tableau I). La théorie des groupes permet de prévoir en effet le nombre de vibrations de ces multimères ainsi que leur activité en infrarouge. Ainsi, pour les dimères, tétramères et hexamères cycliques plans, on attend une seule vibration de valence ν(FH) active en infrarouge et au moins deux vibrations ν(FH) actives pour un multimère en chaîne ouverte (tableau I). En particulier, les tétramères et hexamères en chaînes zig-zag planes présentent respectivement quatre et six vibrations ν(FH) ; en fait, l'influence des bouts de chaîne s'atténuant à mesure

TABLEAU I - Nombre (N) des vibrations de valence ν(FH) actives en infrarouge pour divers multimères du fluorure d'hydrogène.

Multimère	Structure	Groupe de symétrie	N
Dimère	ouverte plane coudée	C_s	2 (A')
	ouverte linéaire	$C_{\infty v}$	2 (A_1)
	cyclique	C_{2h}	1 (Bu)
Tétramère	chaîne zig-zag plane	C_s	4 (A')
	cyclique plane	C_{4h}	1 (Eu)
Hexamère	chaîne zig-zag plane	C_s	6 (A')
	cyclique plane	C_{6h}	1 (E_{1u})
HF cristallisé	chaîne zig-zag plane infinie	C_{2v}	1 (A_1) + 1 (B_1)

que la chaîne s'allonge, on peut prévoir que certaines vibrations mettant en jeu des vibrateurs F-H presque identiques, ne soient pas distinguées sur le spectre. Il apparaît donc que le spectre infrarouge d'un multimère en chaîne ouverte, dans la région des vibrations de valence ν(FH), doit être assez complexe ; par contre, une seule bande ν(FH) est attendue pour un multimère cyclique plan.

Dans les mélanges de fluorure d'hydrogène et de fluorure de deutérium, où se forment des multimères mixtes, nous détruisons le couplage entre les vibrateurs en isolant les molécules de HF dans des édifices de DF, comme l'a déjà fait Hornig avec le fluorure d'hydrogène solide (147). Dans

ces conditions, on doit observer pour chaque type de multimère une seule bande d'absorption ν(FH) correspondant à des molécules de HF liées uniquement à des molécules de DF et inversement, une seule bande ν(FD) pour une molécule de DF encadrée de molécules de HF.

I.1.1 - SPECTRES INFRAROUGES DU FLUORURE D'HYDROGENE ET DU FLUORURE DE DEUTERIUM A L'ETAT GAZEUX

Dimères

A température ordinaire, pour une pression de fluorure d'hydrogène de 15 à 20 cm de mercure, nous observons les trois bandes à 3965, 3890 et 3860 cm^{-1} en même temps que la large absorption vers 3450 cm^{-1}. A 65°C, elles persistent seules, le massif à 3450 cm^{-1} ayant complètement disparu (fig. 1). Cette observation confirme d'une part que ces trois bandes sont bien dues à des dimères (154, 155) et montre d'autre part que ces derniers peuvent exister seuls avec les monomères, pratiquement en l'absence de tout autre multimère supérieur.

Comme nous l'avons vu précédemment, deux vibrations de valence ν(FH) sont attendues pour les dimères ouverts, en chaîne linéaire de symétrie $C_{\infty v}$ ou en chaîne coudée de symétrie C_s, alors qu'une seule vibration ν(FH) est active en infrarouge pour les dimères cycliques. Le spectre du dimère observé dans la région des vibrations de valence ν(FH) montre donc qu'il existe des dimères ouverts.

Nous avons également signalé une faible absorption à 381 cm^{-1} ; nous l'avons observée même à de faibles pressions de fluorure d'hydrogène. Elle pourrait correspondre à la vibration de déformation ou libration δ(FH) associée du dimère. Cette attribution se justifie par l'évolution régulière observée lorsqu'on compare les fréquences des vibrations de valence ν(FH) et de déformation δ(FH) des différentes espèces associées, comme nous le verrons plus loin (fig. 18).

Multimères supérieurs

D'après Smith, les différentes espèces autoassociées responsables du massif ν(FH) à 3450 cm^{-1} (fig. 1) sont les tétramères et les hexamères (154). Cette attribution a été justifiée par l'examen de la variation rela-

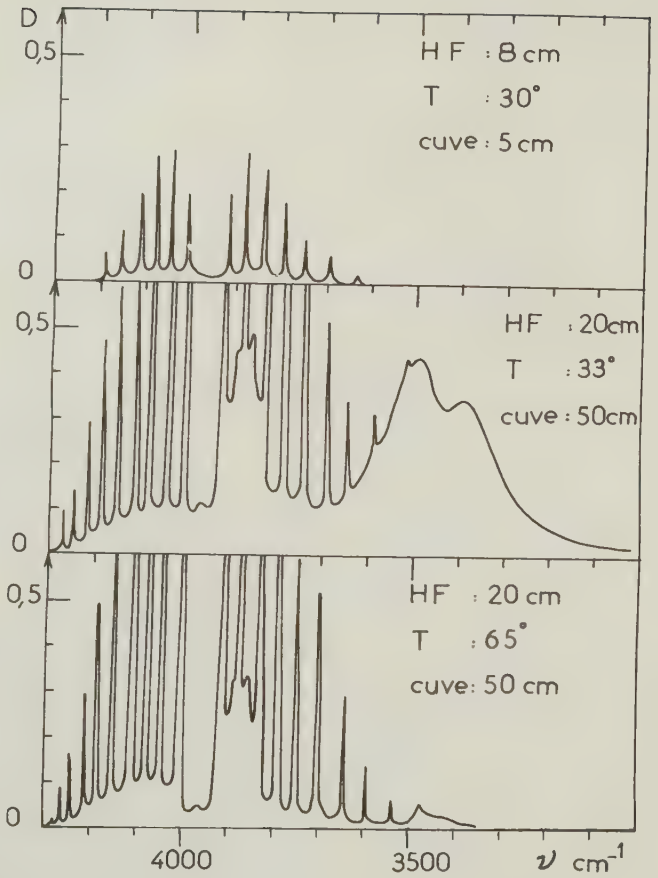


Fig. 1 - Spectres infrarouges du fluorure d'hydrogène gazeux à différentes pressions et températures dans la région des vibrations de valence ν(FH).
Les pressions sont exprimées en cm de mercure.

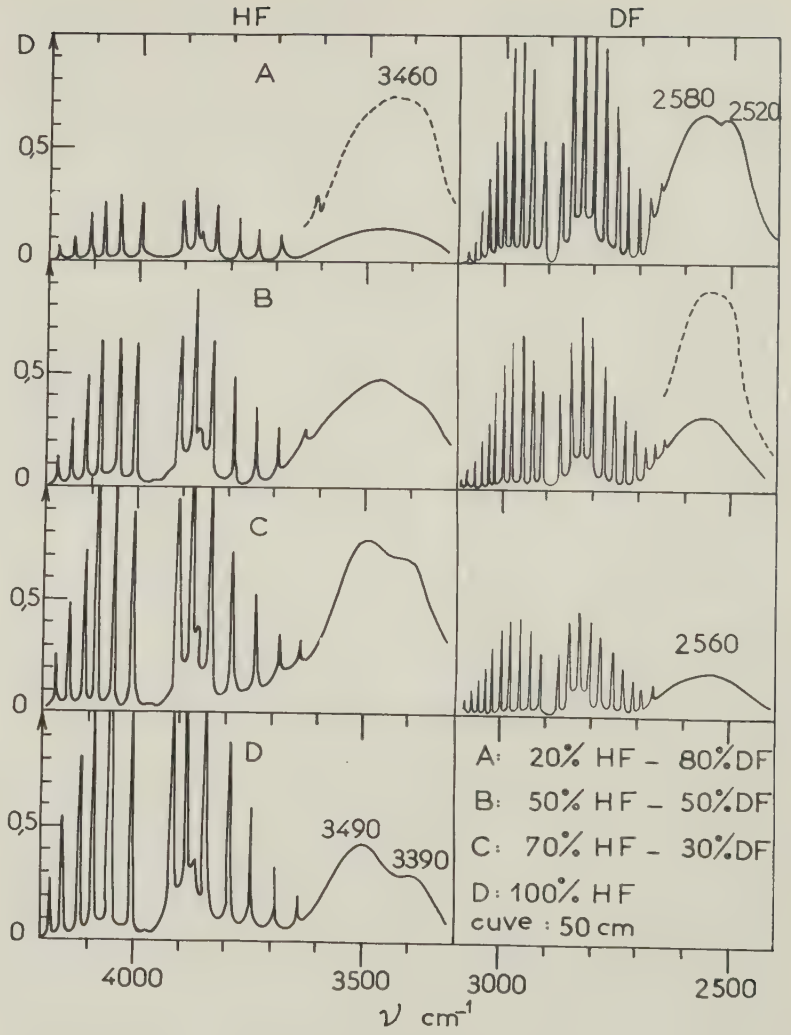


Fig. 2 - Spectres infrarouges des mélanges gazeux de fluorure d'hydrogène et de fluorure de deutérium en différentes proportions, dans les régions des vibrations de valence ν(FH) et ν(FD).
Pression totale : 20 cm de mercure.

tive des absorptions en fonction de la température et de la pression.

Smith avait relié le spectre infrarouge au degré d'auto-association sans faire toutefois d'hypothèse sur la structure géométrique des multimères. D'après son analyse, la bande de vibration de valence ν(FH) associée de l'hexamère paraît simple ; elle se situe à 3380 cm^{-1}. Le massif correspondant aux tétramères est par contre complexe ; il se superpose à la bande de l'hexamère et la décomposition fait apparaître principalement deux maximums vers 3500 et 3400 cm^{-1} (154). D'après le dénombrement des vibrations (tableau I), nous pouvons d'ores et déjà interpréter ces données de Smith et penser qu'à l'état gazeux les hexamères sont cycliques plans et que les tétramères ont soit une structure en chaîne ouverte soit une structure cyclique non plane.

Signalons qu'il est beaucoup plus difficile de relier l'allure du spectre observé dans la région des vibrations de déformation δ(FH) à la structure géométrique des multimères.

L'interprétation du spectre infrarouge du fluorure de deutérium gazeux est semblable à celle donnée pour le fluorure d'hydrogène. On retrouve les vibrations de valence des dimères vers 2840 cm^{-1}, celles des tétramères à 2500 et 2600 cm^{-1} et celle des hexamères à 2500 cm^{-1}. Les vibrations de déformation des tétramères et hexamères sont observées à 600 et 500 cm^{-1}.

I.1.2 - SPECTRES INFRAROUGES DES MELANGES GAZEUX DE FLUORURE D'HYDROGENE ET DE FLUORURE DE DEUTERIUM

Les spectres de ces mélanges dans la région des vibrations de valence ν(FH) et ν(FD) des multimères sont représentés sur la figure 2. Quand le mélange contient 80% de DF et 20% de HF, l'absorption ν(FH) présente un seul maximum à 3460 cm^{-1}, tandis que celle de ν(FD) est double. Pour le mélange 50% DF-50%HF, le massif ν(FD) à son tour ne présente qu'un seul maximum à 2560 cm^{-1}. Enfin, dans le cas du mélange 30%DF-70%HF, le massif ν(FH) présente deux maximums à 3390 et 3490 cm^{-1} alors que l'absorption ν(FD) à 2560 cm^{-1} est simple.

Pour ces mélanges, comme nous l'avons vu, nous devrions

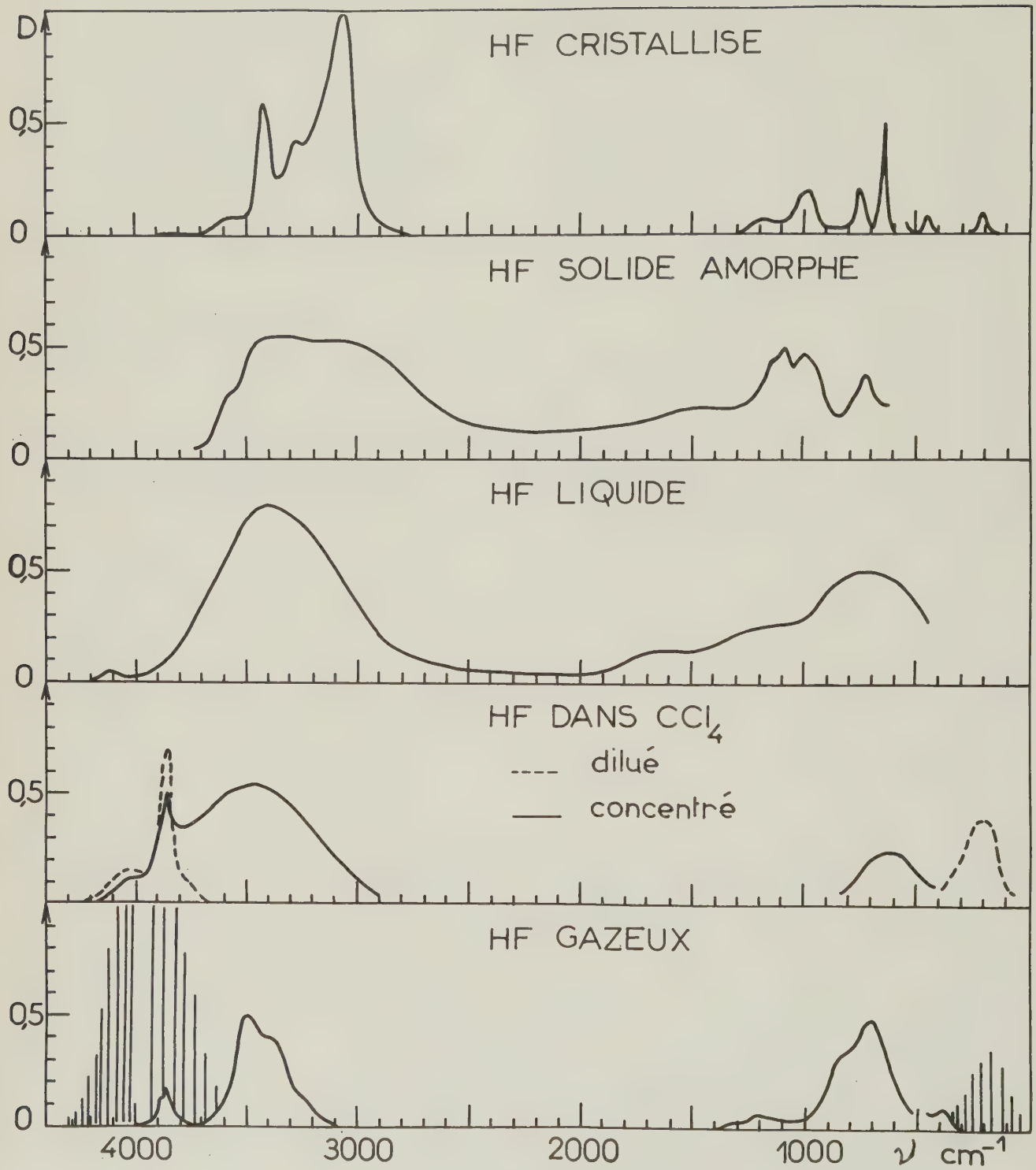


Fig. 3 - Spectres infrarouges du fluorure d'hydrogène à différents états physiques.

observer une bande pour les tétramères et une bande pour les hexamères dans lesquels les molécules de HF sont liées uniquement à des molécules de DF. Or, dans ces cas-là, nous observons une seule bande ν(FH) à 3460 cm^{-1} ; il en est de même pour le massif ν(FD) dont le maximum se situe à 2560 cm^{-1} dans des conditions analogues de dilution (fig. 2).

Nous pensons que ces bandes simples, résultent de la superposition des absorptions de valence dues aux vibrateurs F-H ou F-D non couplés dans les tétramères et dans les hexamères, leurs fréquences étant très proches. Nous déduisons en conséquence que la "situation géométrique" d'un vibrateur F-D ou F-H dans un hexamère cyclique doit être très proche de celle qu'il occupe dans un tétramère. L'ensemble de ces résultats serait cohérent si l'on admet que les tétramères sont en chaîne zig-zag avec des angles $\widehat{FFF}$ voisins de 120°, valeur des angles $\widehat{FFF}$ d'un hexamère cyclique plan. Nos résultats permettent en outre de rejeter définitivement l'existence des tétramères cycliques, avec quatre molécules de HF équivalentes, ces derniers possédant en effet des angles $\widehat{FFF}$ égaux ou inférieurs à 90°.

Signalons que les données expérimentales récentes obtenues par diffraction électronique sont tout à fait compatibles avec l'existence d'hexamères cycliques plans dans la vapeur de fluorure d'hydrogène (95).

Remarques sur les spectres du fluorure d'hydrogène à différents états physiques

Nous avons enregistré les spectres du fluorure d'hydrogène à différents états physiques. Ces spectres, dont certains ont été déjà enregistrés par ailleurs (19, 38, 98, 108, 111, 125, 145, 147), vont nous servir de référence dans les chapitres suivants ; il nous a paru cependant intéressant de les réunir ici à titre de comparaison (fig. 3).

Rappelons que les cristaux de fluorure d'hydrogène ont déjà été étudiés en absorption infrarouge et en diffusion Raman par Hornig et collaborateurs (108, 147). Les spectres obtenus en diffusion inélastique des neutrons lents ont été mesurés par Boutin, Safford et Brajovic (12). L'attribution la plus complète, proposée par Kittelberger et Hornig (108), a été ré-

cemment consolidée par les calculs vibrationnels théoriques de Tubino et Zerbi (163).

La figure 3 montre qu'il y a une évolution spectrale assez notable d'un état physique à un autre. Nous remarquons en particulier que l'allure du spectre et les fréquences des vibrations de HF en phase liquide se rapprochent davantage de celles du gaz que de celles du solide ; ceci semblerait indiquer que la structure du liquide serait proche de celle du gaz.

EN RESUME

Nous avons étudié l'autoassociation du fluorure d'hydrogène, du fluorure de deutérium et de leurs mélanges en phase gazeuse. L'analyse des spectres infrarouges, basée sur les résultats antérieurs de Smith, sur le dénombrement des vibrations des divers multimères selon la théorie des groupes et sur nos nouvelles données expérimentales concernant les multimères mixtes HF-DF, nous a permis de discuter de la structure des multimères existants.

Le dimère est probablement ouvert. Nos résultats sont compatibles avec une structure ouverte en chaîne zig-zag pour le tétramère ; enfin, l'hexamère est cyclique. Nous avons montré par ailleurs que pour une pression de fluorure d'hydrogène de l'ordre de 15 cm de mercure et à 60°C, le dimère coexiste pratiquement seul avec le monomère.

CHAPITRE 2

COMPLEXES MOLECULAIRES DU FLUORURE D'HYDROGENE ET DES BASES ORGANIQUES EN PHASE GAZEUSE

INTRODUCTION

Un certain nombre de complexes moléculaires entre le fluorure d'hydrogène ou de deutérium et des composés accepteurs de proton à l'état gazeux ont été mis en évidence par spectroscopie infrarouge (3, 4, 18, 115). Millen et collaborateurs (3, 4) ont prouvé l'existence de complexes bimoléculaires, 1:1, entre une molécule de fluorure d'hydrogène et une molécule de base organique. Les travaux préliminaires effectués au Laboratoire ont montré qu'il existe également des complexes multimoléculaires 1:n, formés entre une molécule de base et plusieurs molécules de fluorure d'hydrogène (115).

Ces espèces chimiques possèdent un spectre infrarouge assez complexe et les études antérieures (3, 4) étaient trop souvent limitées à une région spectrale restreinte (de 4000 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}) et à un faible domaine de pressions partielles. Certaines des absorptions déjà signalées pour les complexes 1:1 ne trouvent pas encore une attribution bien sûre (3, 4) et l'interprétation du spectre des complexes 1:n (115) mérite d'être confirmée.

Nous avons donc repris et étendu l'étude du spectre infrarouge des mélanges de fluorure d'hydrogène et de divers accepteurs de proton dans un domaine spectral s'étendant de 5000 à 200 cm^{-1} en faisant varier beaucoup les pressions partielles des constituants.

Au cours de cette étude, nous avons été amenés à utiliser la substitution isotopique hydrogène-deutérium, soit sur la molécule d'acide, soit sur la molécule de base.

RESULTATS

Nous avons enregistré les spectres infrarouges de 5000 à 200 cm^{-1} des mélanges gazeux de fluorure d'hydrogène ou de fluorure de deutérium et des bases organiques hydrogénées et deutériées suivantes : iodure de méthyle, acétonitriles CH_3CN et CD_3CN, méthanol, acétaldéhyde, sulfure de méthyle, éthers méthyliques $(CH_3)_2O$ et $(CD_3)_2O$, éthers éthylique et isopropylique, acétones $(CH_3)_2CO$ et $(CD_3)_2CO$ et acétate d'éthyle.

Les mélanges examinés présentent dans tous les cas un spectre complexe dont le profil et le nombre de bandes varient avec la proportion des constituants et avec la nature de l'accepteur de proton B. Nos résultats sont réunis sur les figures 4 à 9 et dans les tableaux II et III.

DISCUSSION

Pour la commodité de l'analyse, nous examinerons d'abord la région spectrale de 5000 à 2000 cm^{-1} où l'on observe les vibrations de valence ν(FH) et ν(FD), puis celle de 2000 à 200 cm^{-1} où l'on attend les vibrations de déformation ou librations de HF et DF dans le complexe.

I.2.1- IDENTIFICATION DES COMPLEXES MOLECULAIRES A L'AIDE DE LEURS VIBRATIONS DE VALENCE ν(FH)

A - Mélanges riches en base

A des pressions inférieures à 5 cm de mercure, le fluorure d'hydrogène ne présente aucune absorption attribuable aux multimères. Lorsqu'on additionne une base organique en excès, nous observons dans la région de la vibration de valence ν(FH), en accord avec Millen et collaborateurs(3, 4), outre les raies de vibration-rotation correspondant aux monomères de fluorure d'hydrogène, une bande intense située entre 3700 et 3350 cm^{-1} selon la nature de la base, accompagnée de part et d'autre de deux ou de plusieurs absorptions latérales.

1) En présence des bases non carbonylées, il apparaît seulement trois absorptions ; elles se trouvent dans le cas de l'éther méthylique (fig. 4a) à 3700 et 3300 cm^{-1}. Comme Millen et collaborateurs (3, 4), nous attribuons la bande centrale intense au complexe bimoléculaire F-H...B.

Signalons que ces auteurs ont également attribué les sous-maximums latéraux aux fréquences de combinaison ν(FH)+ ν(H) et ν(FH) - ν(H), ν(H) étant supposée égale à environ 200 cm^{-1} et pouvant correspondre à la fréquence de la liaison hydrogène ν(FH)...(B), (8, 20, 60). Si nous ne sommes pas opposés à cette interprétation, nous signalons néanmoins que la bande ν(H) n'a jamais été observée avec les mélanges de fluorure d'hydrogène et de base organique.

Avec le fluorure de deutérium, les vibrations de valence sont déplacées vers les basses fréquences. Dans le cas de l'éther méthylique, on enregistre une bande intense à 2555 cm^{-1} flanquée de deux sous-maximums vers 2770 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} (fig. 5a). La bande intense doit être attribuée au vibrateur F-D des complexes F-D...O Me_2. Nous remarquons que les écarts entre la branche centrale et les bandes satellites sont pratiquement les mêmes que dans le cas du fluorure d'hydrogène.

Si l'on compare les fréquences observées avec différentes bases (tableaux II et III), on retrouve le phénomène déjà bien connu : l'abaissement de la fréquence ν(XH) ou ν(XD) par rapport au monomère est d'autant

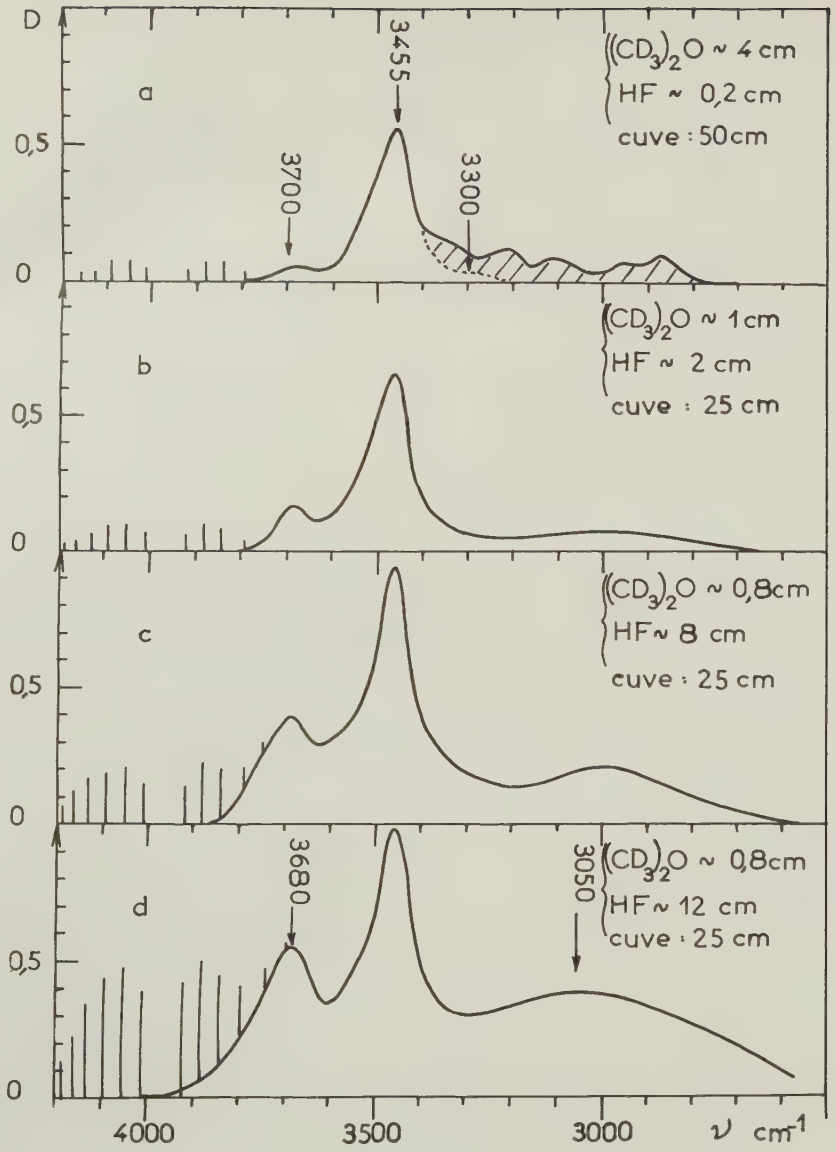


Fig. 4 - Spectres infrarouges de mélanges gazeux d'éther méthylique deutérié $(CD_3)_2O$ et de fluorure d'hydrogène dans la région des vibrations de valence ν(FH).
Les pressions sont exprimées en cm de mercure.

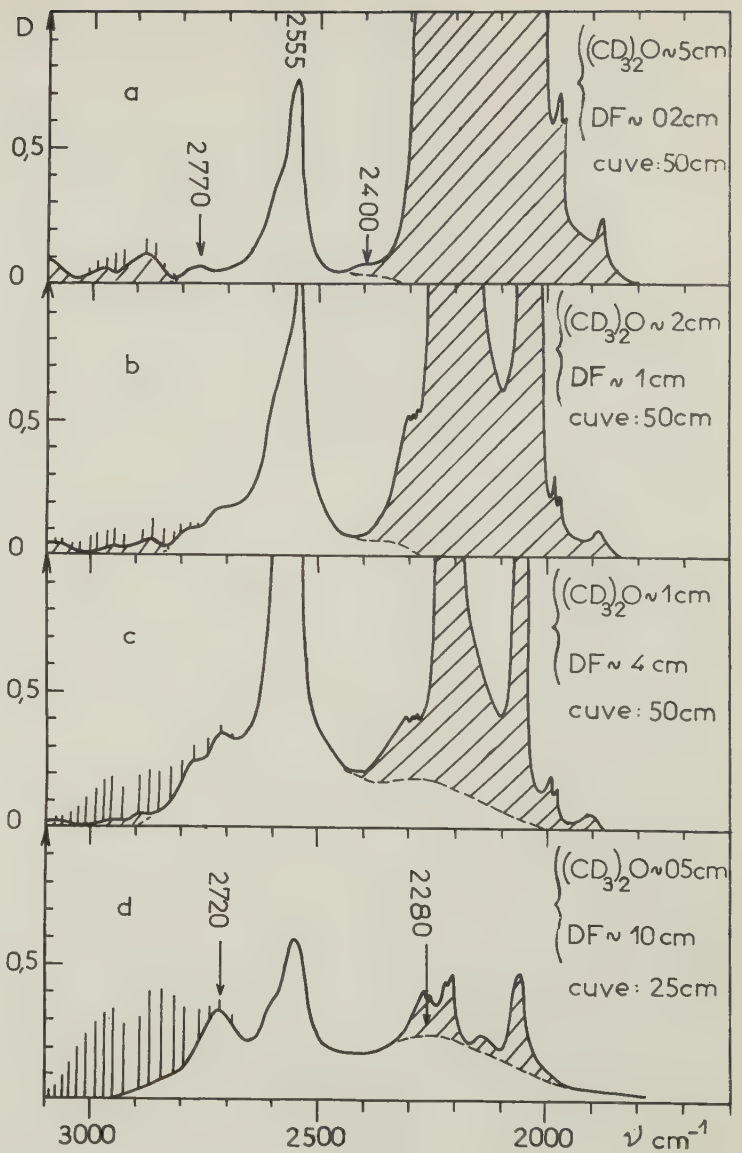


Fig. 5 - Spectres infrarouges de mélanges gazeux d'éther méthylique deutérié $(CD_3)_2O$ et de fluorure de deutérium dans la région des vibrations de valence ν(FD).
Les pressions sont exprimées en cm de mercure.

plus important que l'accepteur de proton est plus basique. On note une variation de 3800 à 3365 cm^{-1}.

2) Avec les dérivés carbonylés, les fluorures d'hydrogène et de deutérium présentent un profil plus complexe qu'avec les bases précédentes. On enregistre en effet, outre les raies de vibration-rotation du monomère, deux bandes intenses accompagnées de quatre sous-maximums dont deux vers les basses fréquences (fig. 6a). Notons que la faible bande $2\nu(CO)$ est facilement identifiée et retranchée du spectre du complexe. Avec le mélange HF-acétone, ces bandes se situent à 3565 et 3460 cm^{-1} et les sous-maximums vers 3775, 3675, 3370 et 3275 cm^{-1}, ces dernières fréquences étant mesurées à 10 cm^{-1} près. Signalons que Arnold et Millen, dans leurs conditions d'étude (3) n'ont pu détecter le faible épaulement à 3775 cm^{-1}. Ces auteurs ont néanmoins suggéré, pour expliquer le profil complexe observé, que la bande à 3460 cm^{-1} correspond au vibrateur F-H complexé et les autres absorptions aux combinaisons $\nu(FH) \pm n\nu(H)$ avec $n = 1, 2, \ldots$

A notre avis, cette attribution doit être écartée pour deux raisons :

- d'une part, la distance qui sépare les absorptions est de l'ordre de 100 cm^{-1} au lieu d'être d'environ 200 cm^{-1} comme avec les composés non carbonylés de basicité voisine ;

- d'autre part, la bande à 3565 cm^{-1} est beaucoup plus intense que les faibles satellites observés avec les composés non carbonylés ; il est donc peu probable qu'elle corresponde à une fréquence de combinaison de même type.

Nous pensons que le massif complexe observé résulte plutôt de deux modes d'interaction entre le fluorure d'hydrogène et le groupement carbonyle : l'un responsable de la bande intense à 3460 cm^{-1} et des absorptions latérales à 3675 et 3275 cm^{-1}, l'autre de la bande à 3565 cm^{-1} et des satellites à 3775 et à 3370 cm^{-1}. Ces deux types d'interaction entre un groupement XH ou XD et le groupement carbonyle ont déjà été rencontrés avec le pyrrole (30) et les phénols C_6H_5OH et C_6H_5OD (30, 31, 52, 33). Rappelons que selon Fritzsche (52, 53), la première correspondrait à la formation d'un pont d'hydrogène par l'intermédiaire du doublet libre de l'oxygène et la seconde par l'intermédiaire des électrons π de la double liaison. Selon cette interprétation, à chacune

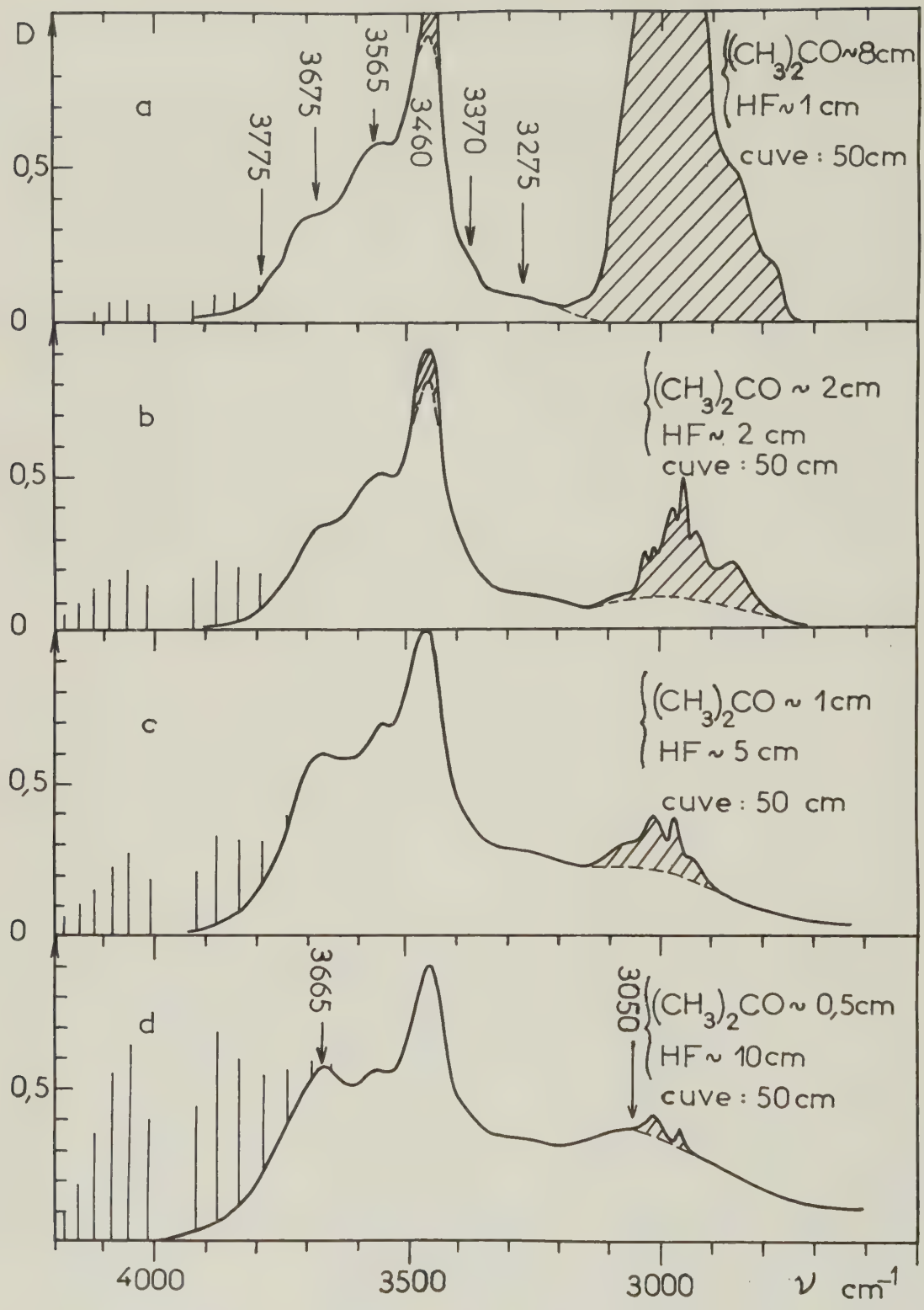


Fig. 6 - Spectres infrarouges des mélanges gazeux d'acétone $(CH_3)_2CO$ et de fluorure d'hydrogène dans la région des vibrations de valence ν(FH).
Les pressions sont exprimées en cm de mercure.

TABLEAU II - Fréquences caractéristiques des complexes bimoléculaires FH...B et multimoléculaires $(FH)_n$...B à l'état gazeux.

BASES B	Complexes FH...B		Complexes $(FH)_n$...B			
	ν(FH) cm^{-1}	δ(FH) cm^{-1}	ν(FH)F cm^{-1}	ν(FH)B cm^{-1}	δ(FH)F cm^{-1}	δ(FH)B cm^{-1}
HF monomère	3961					
CH_3I	3800					
CH_3CN	3700*-3657-3510*	587				
CD_3CN	3657	587				
CH_3CHO	3640 3550	645	3700	3220	645	750
CH_3OH	3530	650				
$(CH_3)_2S$	3685*-3502-3350*	575	3700	3150		
$CH_3COOC_2H_5$	3571 3489	695	3674	3120	553	
$(CH_3)_2CO$	3775*-3565-3370* 3675*-3460-3275*	695	3665	3050	560	800
$(CD_3)_2CO$	3775*-3565-3370* 3675*-3460-3275*	700	3665	3050	560	800
$(CH_3)_2O$	3700*-3455-3300*	755-665	3700	3050	565	820
$(CD_3)_2O$	3700*-3455-3300*	755-665	3680	3050	565	
$(C_2H_5)_2O$	3650*-3390-3220*	770-690	3670	2930	580	
$(iC_3H_7)_2O$	3365	785-690	3660	2900	588	

* Fréquences des absorptions satellites.

TABLEAU III - Fréquences caractéristiques des complexes bimoléculaires FD...B et multimoléculaires $(FD)_n$...B à l'état gazeux.

BASES B	Complexes FD... B		Complexes $(FD)_n$...B		
	ν(FD) cm^{-1}	δ(FD) cm^{-1}	ν(FD)F cm^{-1}	ν(FD)B cm^{-1}	δ(FD)F cm^{-1}
DF monomère	2907				
CH_3CN	2685	445			
$(CH_3)_2CO$	2655 2560	510	2695	2290	407
$(CD_3)_2CO$	2655 2560	510	2700	2280	407
$(CH_3)_2O$	2557	550-490	2725	2275	420
$(CD_3)_2O$	2770*-2555-2400*	555-492	2720	2280	400

* Fréquences des absorptions satellites.

des formes d'interaction correspond un profil d'absorption analogue à celui observé dans le cas des bases organiques non carbonylées, avec un même nombre de sous-maximums et des écarts de même ordre de grandeur entre les sous-maximums et la branche centrale.

B - Mélanges riches en acide

Lorsque, dans les mélanges binaires, on augmente la proportion d'acide (fluorure d'hydrogène ou fluorure de deutérium), avec des bases faibles comme les monohalogénures ou les nitriles, on ne voit apparaître aucune absorption nouvelle. Nous en concluons qu'avec ces bases faibles la complexation s'arrête au stade 1:1. Par contre avec des accepteurs de proton suffisamment basiques comme les aldéhydes, acétates, sulfures, éthers et cétones, on observe (fig. 4, 5 et 6) de part et d'autre du massif du complexe 1:1, deux absorptions nettement distinctes des bandes bien connues de HF ou DF

multimères (88, 154). Considérons par exemple le cas des mélanges de DF et d'éther méthylique $(CD_3)_2O$. Rappelons que le complexe 1:1 entre ces deux constituants était représenté par les absorptions à 2770, 2550 et vers 2400 cm^{-1}. Quand on augmente la proportion de DF, des bandes nouvelles apparaissent à 2720 et vers 2280 cm^{-1}, cette dernière se superposant aux fines absorptions ν(CD) de l'éther. Sur les figures 5b et 5c, la bande à 2720 cm^{-1} est nettement distincte de celle à 2770 cm^{-1} des complexes 1:1. En utilisant l'éther hydrogéné $(CH_3)_2O$ à la place de $(CD_3)_2O$, la large bande vers 2280 cm^{-1} persiste sans superposition avec les bandes ν(CD) alors disparues. Quand la quantité d'acide atteint vingt fois celle de l'éther, ces bandes latérales à 2720 et 2280 cm^{-1} deviennent importantes (fig. 5d). Nous attribuons ces nouvelles absorptions aux complexes 1:n $(DF)_n$, OMe_2.

Dans les mélanges de fluorure d'hydrogène et d'éther méthylique riches en acide, (fig. 4b, c, d) on observe une nouvelle absorption large vers 3000 cm^{-1} et une exaltation de la bande vers 3700 cm^{-1} déjà signalée pour les mélanges riches en éther. Une analyse du rapport des densités optiques des absorptions à 3455 et à 3700 cm^{-1} en fonction du rapport des pressions partielles d'acide et d'éther dans les mélanges (fig. 7) montre bien qu'il y a à 3700 cm^{-1} superposition d'une bande nouvelle à celle du complexe 1:1 ; cette bande nouvelle correspondrait aux complexes $(HF)_n$, OMe_2.

Le spectre des mélanges ternaires FH, FD et OMe_2 riches en acide présente dans les régions des vibrations de valence ν(FH) et ν(FD) un profil indépendant de la proportion d'hydrogène et de deutérium et reste semblable à celui des mélanges binaires. Ceci montre donc que les bandes observées à 3700 et 3000 cm^{-1} avec HF et à 2720 et 2280 cm^{-1} avec DF, ne peuvent être attribuées aux deux vibrations de valence symétrique et antisymétrique de complexes geminés du type $\begin{matrix} F\text{-}H \\ F\text{-}H \end{matrix}\!\!>\!\!OMe_2$ ou $\begin{matrix} F\text{-}D \\ F\text{-}D \end{matrix}\!\!>\!\!OMe_2$.

Ces bandes ne résultent donc pas d'un couplage de deux vibrateurs F-H ou F-D, mais doivent être attribuées à deux vibrateurs F-H ou F-D différents, dans des complexes en chaîne du type ...F-H...F-H...OMe_2 ou ...F-D...F-D...OMe_2 (33, 115). Des résultats analogues sont obtenus avec les accepteurs de protons

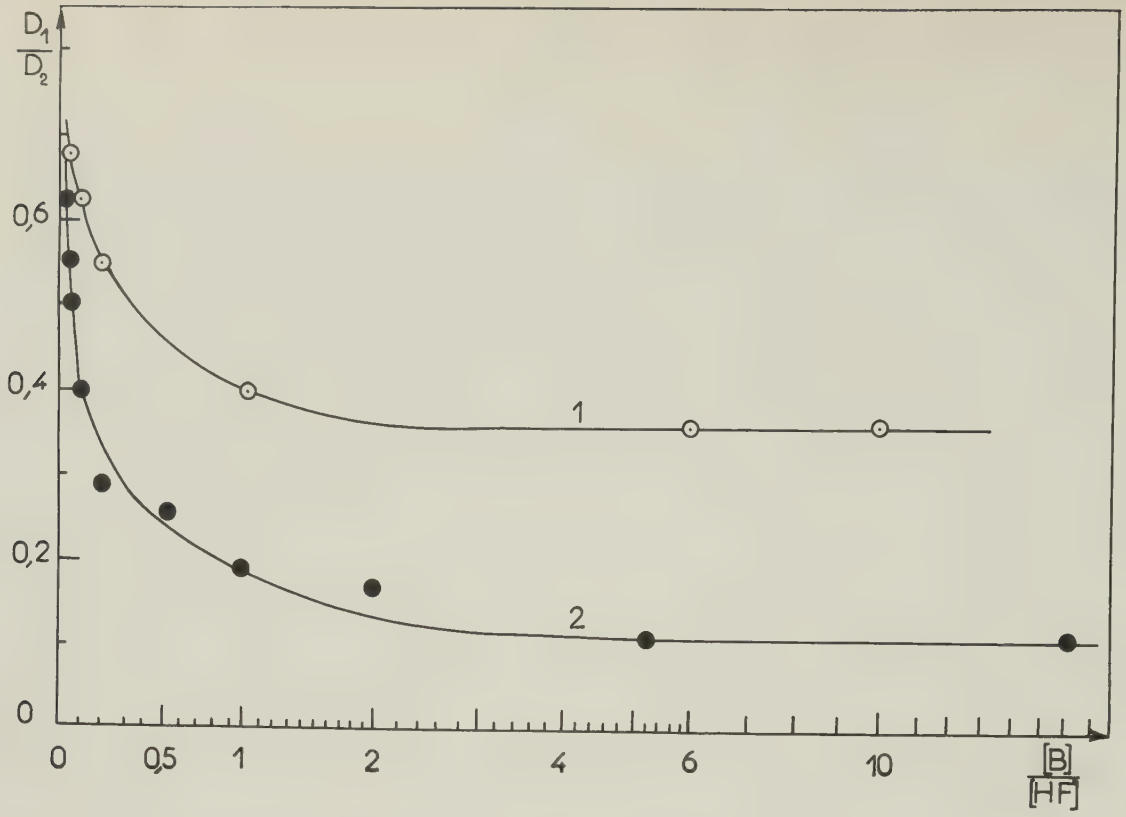


Fig. 7 - Evolution du rapport des densités optiques D_1 et D_2 des bandes vers 3450 et 3700 cm^{-1} en fonction du rapport des pressions partielles de base et d'acide [B] / [HF].
1 - Mélanges HF-$(CH_3)_2CO$ 2 - Mélanges HF-$(CD_3)_2O$.

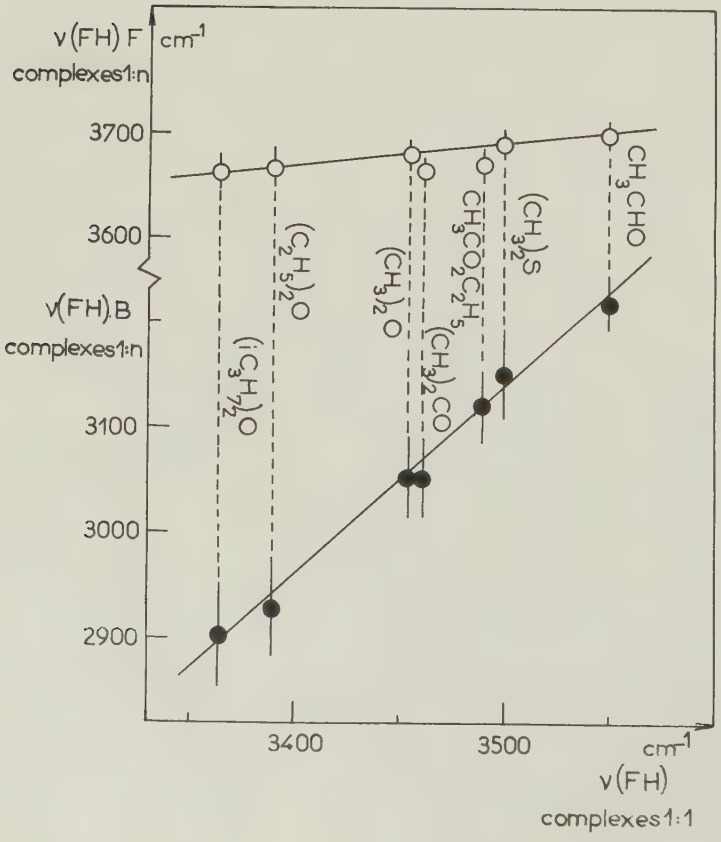


Fig. 8 - Comparaison des fréquences ν(FH)F, ν(FH)B des complexes 1:n et ν(FH) des complexes 1:1.

suffisamment basiques que nous avons cités (tableaux II et III).

Nous attribuons les bandes de basse fréquence, à 3000 et 2280 cm^{-1}, aux vibrateurs F-H et F-D directement liés à l'atome d'oxygène, et celles à 3700 et 2720 cm^{-1} aux vibrateurs F-H et F-D liés à l'atome de fluor dans les complexes multimoléculaires. Notons que ces dernières fréquences sont relativement voisines de celles des vibrations ν(FH) et ν(FD) "autoassociées" (88, 154).

Pour confirmer l'attribution du spectre des espèces multimoléculaires $(FH)_n \ldots B$, nous avons fait varier la nature de la base organique. Le tableau II montre que la bande de basse fréquence, attribuée aux vibrateurs F-H directement liés à la base, varie fortement selon la nature de cette dernière, comme le fait la vibration ν(FH) des complexes 1:1 (fig. 8). Par contre, la bande de haute fréquence, attribuée aux vibrateurs F-H liés aux atomes de fluor dans les complexes multimoléculaires, est peu sensible à la nature de la base.

I.2.2 - LIBRATION DU FLUORURE D'HYDROGENE DANS LE COMPLEXE MOLECULAIRE

A de faibles pressions, le fluorure d'hydrogène présente vers les très basses fréquences les raies de rotation pure du monomère. En présence d'une base organique, il apparaît vers 700 cm^{-1} des absorptions dont le nombre de maximums varie selon la proportion de l'acide et la nature de la base. Ces absorptions doivent être attribuées aux librations δ(FH) de la molécule de HF dont l'hydrogène est fixé par pont d'hydrogène sur un site accepteur.

A - Mélanges riches en base

En faible proportion de fluorure d'hydrogène, on observe vers 700 cm^{-1} une bande plus ou moins dissymétrique en présence de la plupart des bases organiques (fig. 9); sa fréquence varie selon la nature de la base. Elle est en outre abaissée d'un facteur voisin de $\sqrt{2}$ quand on remplace le fluorure d'hydrogène par le fluorure de deutérium.

Nous l'attribuons à la libration de HF dans le complexe 1:1 F-H...B. A la limite, cette libration peut être assimilée à la déformation de F-H dans un édifice triatomique F-H-B. Sa fréquence augmente avec la basicité

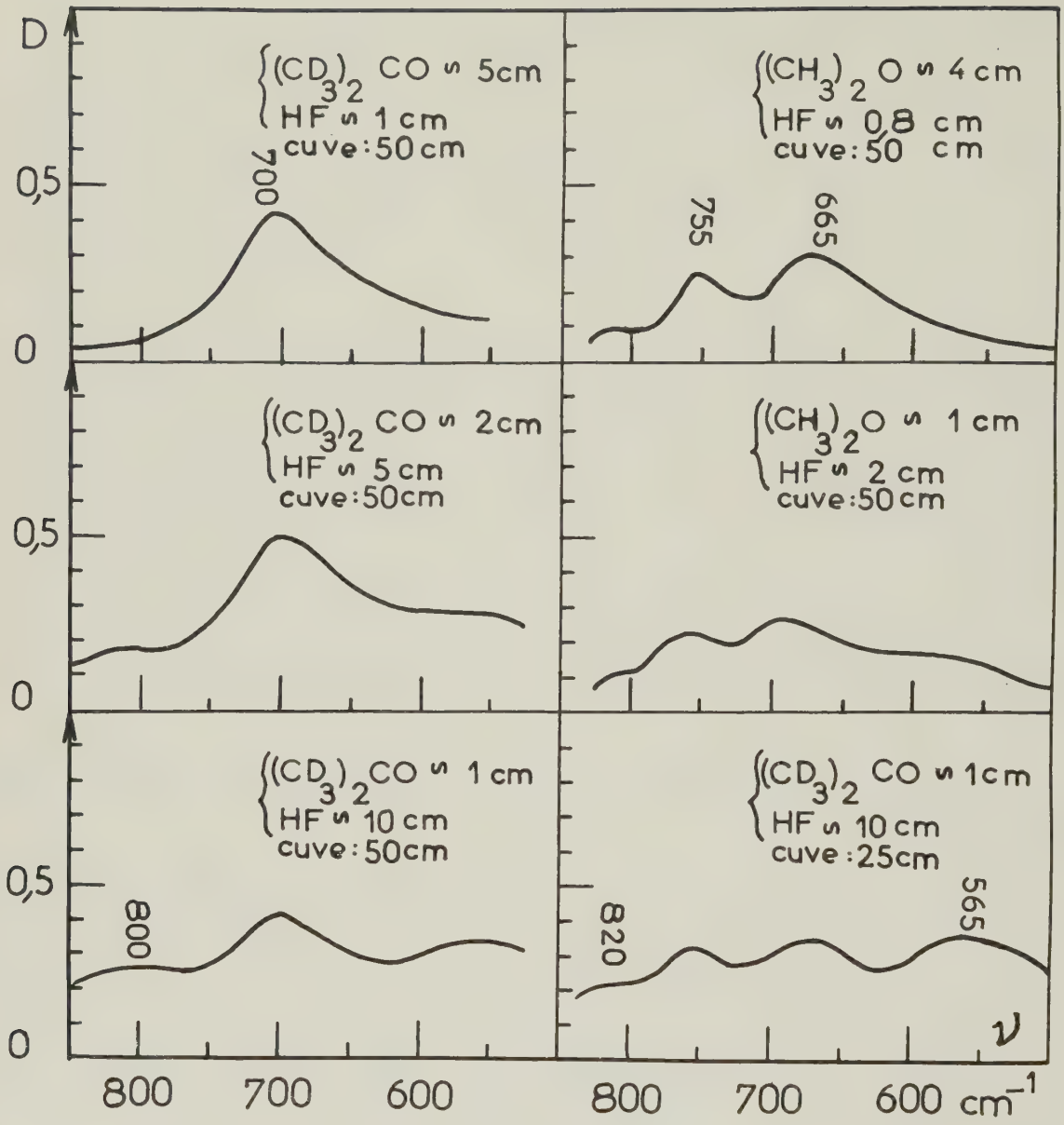


Fig. 9 - Spectres infrarouges des mélanges gazeux d'acétone deutériée $(CD_3)_2CO$ et de fluorure d'hydrogène, d'éther méthylique $(CH_3)_2O$ et de fluorure d'hydrogène, dans la région des librations $\delta(FH)$.

Les pressions sont exprimées en cm de mercure.

de l'accepteur (tableau II).

Notons qu'avec les éthers (fig. 9), on observe un éclatement de la bande vers 700 cm^{-1}, qui pourrait résulter d'une levée de dégénérescence de cette libration (ou déformation).

Avec les acétonitriles CH_3CN et CD_3CN, la bande de libration δ (FH) du complexe 1:1 présente une structure fine que nous attribuons aux rotations de ce complexe dont la durée de vie est assez longue, et que nous analyserons dans le chapitre 3.

B - Mélanges riches en acide

En excès d'acide, les mélanges de fluorure d'hydrogène et de base suffisamment forte présentent une nouvelle bande vers 570 cm^{-1} (fig. 9). En outre, une autre absorption vers 800 cm^{-1} semble croître également mais elle se superpose dans beaucoup de cas aux faibles bandes dues à la base.

Nous attribuons ces absorptions nouvelles aux complexes 1:n. La bande vers 570 cm^{-1}, dont la fréquence est peu sensible à la nature de la base, doit correspondre à la libration du groupement F-H. . . F, celle de haute fréquence, vers 800 cm^{-1}, pourrait être attribuée à la libration du groupement F-H lié à la base B (tableau II).

Avec le fluorure de deutérium, on devrait retrouver ces deux bandes vers les plus basses fréquences. Nous observons la première entre 420 et 400 cm^{-1} (tableau III). Quant à l'autre, elle est masquée dans nos spectres par les absorptions du fluorure d'hydrogène résiduel.

I. 2. 3 - TRANSFERT DE BASICITE ET D'ACIDITE

On constate que les complexes multimoléculaires peuvent apparaître pour les pressions totales de l'ordre de 8 cm de mercure, donc bien inférieures à la pression pour laquelle on observe l'autoassociation du fluorure d'hydrogène pur (88, 154). Ce résultat traduit l'existence d'un transfert de basicité et corrélativement celle d'un transfert d'acidité entre les différents sites d'un même complexe. Il faut en effet admettre que la formation d'un complexe bimoléculaire F-H. . . B rend l'atome de fluor plus basique que dans le fluorure d'hydrogène monomère. Si la basicité du site B est supérieure à celle

de l'atome de fluor dans la molécule de HF, ce transfert est plus marqué dans la liaison F-H...B que dans la liaison hydrogène F-H...F et facilite donc la formation de complexes multimoléculaires F-H...F-H...B. C'est ainsi que lorsque la basicité du site B est faible, on n'observe pas la formation de ces complexes multimoléculaires : c'est par exemple le cas de l'acétonitrile ou de l'iodure de méthyle.

D'autre part, le transfert d'acidité dans une chaîne F-H...F-H...B permet de prévoir une liaison hydrogène F-H...B plus forte dans un complexe multimoléculaire que dans un complexe bimoléculaire, ce qui explique la différence des fréquences ν(FH)B observées.

Enfin, si l'on admet que le transfert d'acidité se fait de proche en proche dans la chaîne $(F-H)_n$...F-H...B, mais s'atténue rapidement, on comprend aussi le léger déplacement de la bande ν(FH)B des complexes multimoléculaires lorsque la pression du fluorure d'hydrogène augmente. En effet, la fréquence ν(FH)B d'un complexe trimoléculaire serait un peu supérieure à celle d'un complexe à chaîne plus longue.

Ces conclusions sont à rapprocher de résultats obtenus récemment en chimie théorique, mettant en évidence des transferts de charges le long des chaînes ...F-H...F-H...F-H : les atomes de fluor et d'hydrogène sont respectivement plus électronégatifs et plus électropositifs dans les molécules engagées dans des liaisons hydrogène que dans la molécule de HF libre (79).

EN RESUME

L'analyse des spectres infrarouges des mélanges de fluorure d'hydrogène ou de fluorure de deutérium et de diverses bases organiques B en phase gazeuse nous a permis de préciser la structure des différents complexes formés par liaison hydrogène.

Dans les mélanges riches en base, on a montré qu'il se forme des complexes bimoléculaires F-H...B. En excès d'acide, nous avons établi qu'il apparaît des complexes multimoléculaires en chaîne ...F-H...F-H...B. Les premiers sont caractérisés par une bande de valence

ν(FH) relativement large, entre 3800 et 3400 cm^{-1} selon la nature de la base, et une vibration de déformation δ(FH) qui varie entre 600 et 800 cm^{-1}. Les complexes multimoléculaires se manifestent par les bandes ν(FH)F et δ(FH)F dont la position dépend peu de la nature de la base ; en outre, on observe pour ces mêmes complexes la bande ν(FH)B très large et de fréquence toujours inférieure à celle du complexe bimoléculaire correspondant.

Nous avons également montré que dans les liaisons hydrogène F-H...B il y a un transfert de basicité de l'atome accepteur de proton B vers l'atome de ...F-H...F-H...B. Corrélativement, un transfert d'acidité le long de ces liaisons hydrogène explique que les liaisons F-H...B sont plus fortes dans les complexes multimoléculaires que dans les complexes bimoléculaires.

CHAPITRE 3

STRUCTURE DE VIBRATION-ROTATION DANS LE SPECTRE DU COMPLEXE DU FLUORURE D'HYDROGENE ET DE L'ACETONITRILE EN PHASE GAZEUSE

INTRODUCTION

Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé chimique stable de faibles dimensions à l'état gazeux présente souvent aux fréquences de vibration des bandes ayant une structure rotationnelle.

Lorsque ces molécules sont associées par liaison hydrogène à d'autres molécules, les complexes ainsi formés ne présentent plus, en général, un spectre de vibration-rotation. La masse importante, les modifications des axes et moments d'inertie ainsi que la durée de vie de ces complexes sont les causes essentielles de l'absence de structure rotationnelle.

Le spectre du complexe bimoléculaire HF-acétonitrile gazeux présente une structure fine dans la région de la libration δ(FH). A la rédaction de ce mémoire, nous prenons connaissance d'un cas semblable, celui du complexe gazeux ammoniac-acide cyanhydrique (97). A notre connaissance, ce sont les deux seuls complexes par liaison hydrogène dont le spectre infrarouge présente une structure fine.

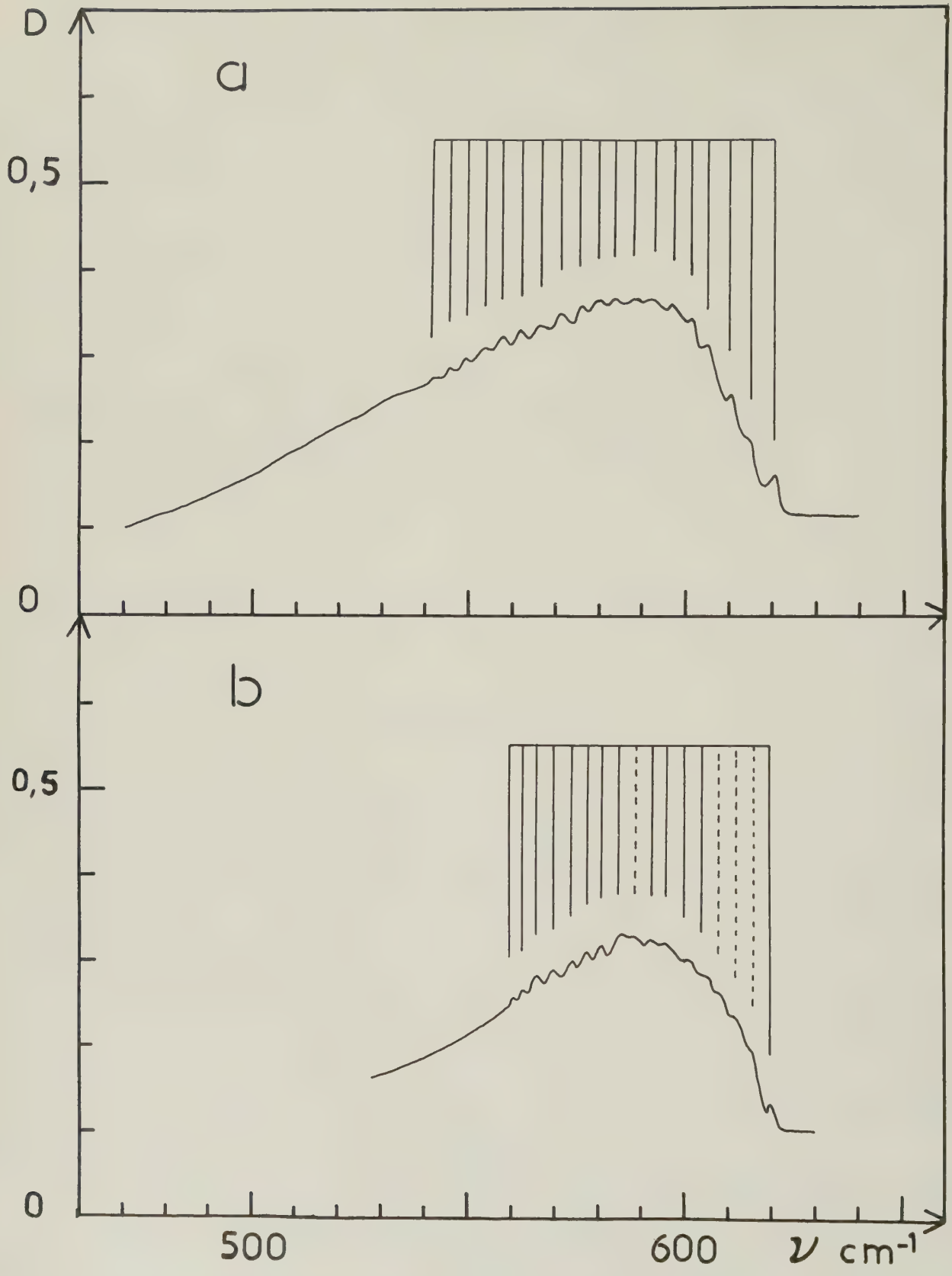


Fig. 10 - Spectres infrarouges des complexes bimoléculaires HF-acétonitrile dans la région de la libration δ(FH).

a - Complexe $CH_3CN...HF$			b - Complexe $CD_3CN...HF$		
CH_3CN	:	5 cm Hg	CD_3CN	:	5 cm Hg
HF	:	8 cm Hg	HF	:	8 cm Hg

Nous nous proposons d'analyser en détail nos résultats obtenus avec les mélanges gazeux de fluorure d'hydrogène et d'acétonitrile. Pour guider notre étude, nous avons été amenés à examiner aussi le spectre du fluorure d'hydrogène en présence de deutérioacétonitrile et celui du fluorure de deutérium dans les mêmes conditions.

RESULTATS

Les mélanges gazeux de fluorure d'hydrogène et d'acétonitrile présentent dans la région des vibrations de valence, outre les raies de vibration-rotation des monomères de HF, une nouvelle absorption à 3657 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence ν(FH) des complexes $CH_3CN...H-F$ (33). Nous avons montré que ces complexes bimoléculaires existent en l'absence quasi-totale d'agrégats multimoléculaires (chapitre 2). La libration δ(FH) apparaît à 585 cm^{-1}. La figure 10 montre que cette bande présente une structure fine. Avec l'acétonitrile CH_3CN, l'écart moyen $\delta\nu$ entre deux raies consécutives est de 4,5 cm^{-1}.

Avec le fluorure de deutérium, nous retrouvons ces deux absorptions de valence et de libration respectivement à 2685 et 445 cm^{-1}. Mais les mauvaises conditions expérimentales dans lesquelles nous avons été obligés de nous placer ne nous ont pas permis d'observer une structure fine pour la bande à 445 cm^{-1}.

Nous avons également enregistré le spectre des mélanges CD_3CN,HF dans les mêmes conditions. Nous observons à nouveau une structure fine pour la libration δ(FH) à 585 cm^{-1}, avec un écart entre les raies de 3,8 cm^{-1} (fig. 10).

Signalons qu'aucune autre bande de ces complexes ne présentent de structure fine détectable dans nos conditions d'étude.

DISCUSSION

La molécule d'acétonitrile possède la symétrie C_{3v} ; les longueurs et angles de ses liaisons ont été déterminés par microondes (10). Le spectre infrarouge de ce composé à l'état gazeux est bien connu (129, 137, 166). Il présente les structures de vibration-rotation bien connues d'un rotateur symétrique (72).

La structure de vibration-rotation observée dans le spectre du complexe formé entre le fluorure d'hydrogène et l'acétonitrile montre que cet agrégat est une entité chimique assez stable pouvant tourner sur elle-même. L'observation de transitions entre des niveaux énergétiques distants de 4, 5 et 3, 8 cm^{-1} nous permet d'évaluer une durée de vie minimale de ces complexes à 10^{-11} seconde.

La structure fine observée ressemble à celle d'une bande perpendiculaire d'un rotateur symétrique (72), ce qui nous amène à penser que le complexe garderait la symétrie C_{3v} avec une libration δ(FH) dégénérée.

Nous allons maintenant examiner dans quelle mesure cette géométrie du complexe peut rendre compte des écarts observés entre chaque raie.

I.3.1 - COMPLEXE $CH_3CN...H-F$

L'écart $\delta\nu$ entre deux raies pour une bande perpendiculaire d'un rotateur symétrique, dans l'approximation du rotateur rigide, est donné par l'expression (72) :

$$\delta\nu = 2\left[A(1 - \zeta) - B\right]$$

avec $A = \dfrac{h}{8\pi^2 i c}$ et $B = \dfrac{h}{8\pi^2 I c}$

i et I étant les deux moments d'inertie du rotateur, ζ la constante de Coriolis, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

Nous admettons que dans des complexes $CH_3CN...HF$

de symétrie C_{3v}, les longueurs et angles des liaisons sont les mêmes que dans la molécule CH_3CN libre (101) ; le moment d'inertie i possède alors la même valeur que pour CH_3CN, c'est-à-dire $5,30 \cdot 10^{-40}$ g . cm^2 (166). En prenant une distance $r_{F...N}$ de 2,7 Å légèrement supérieure à la distance $r_{F...F}$ qui est de 2,535 Å dans les multimères de HF à l'état gazeux (95), nous avons évalué le grand moment d'inertie I de ce complexe à $430 \cdot 10^{-40}$ g . cm^2.

Avec ces valeurs de i et I, pour rendre compte de l'écart $\delta\nu = 4,5$ cm^{-1}, il faut donner à la constante de Coriolis la valeur $\zeta = 0,56$. Cette valeur nous semble raisonnable, compte-tenu de celles calculées pour la molécule CH_3CN libre ; on a en effet pour les vibrations dont la fréquence est proche de 500 cm^{-1} des valeurs de ζ voisines de 0,5 (129, 137, 166, 170).

I.3.2.- COMPLEXE $CD_3CN...H-F$

En faisant les mêmes hypothèses que dans le cas du complexe $CH_3CN...H-F$, nous avons évalué l'écart $\delta\nu$ que l'on attendrait pour le complexe $CD_3CN...H-F$. Il est aisé de constater que dans de tels rotateurs symétriques où les moments d'inertie sont très différents, $I \gg i$, le petit moment d'inertie i est le principal responsable de l'écart $\delta\nu$ entre chaque raie. Le moment d'inertie i du complexe $CD_3CN...H-F$ étant pratiquement le double de celui de $CH_3CN...H-F$, l'écart $\delta\nu$ observé pour le complexe deutérié devrait être, par conséquent, pratiquement la moitié de celui observé pour le complexe hydrogéné, c'est-à-dire environ 2,3 cm^{-1}.

Pour expliquer le fait que l'écart $\delta\nu$ de $CD_3CN...H-F$ soit nettement supérieur à la moitié de celui de $CH_3CN...H-F$, on peut envisager plusieurs hypothèses, en reconsidérant les divers paramètres intervenant dans le calcul.

A - Hypothèse du rotateur non rigide

Si l'on ne se place plus dans l'approximation du rotateur rigide, on doit considérer les variations des constantes rotationnelles A et B avec le niveau vibrationnel. En fait, la précision de nos mesures de fréquence des raies de vibration-rotation est nettement insuffisante pour pouvoir tenir compte de ce facteur. D'autre part, si l'on se réfère à l'influence de cette

interaction vibration-rotation sur les constantes A et B des molécules CH_3CN et CD_3CN libres (101, 129, 137), il apparaît qu'elle est trop faible pour rendre compte des écarts $\delta\nu$ observés.

B - Hypothèse d'un complexe non linéaire

On pourrait également envisager un léger écart à la colinéarité des atomes C-N...F des complexes : en effet, la contribution d'atomes lourds aurait une influence importante sur le moment d'inertie i, principal responsable de l'écart $\delta\nu$ entre chaque raie.

Nous avons calculé les constantes rotationnelles des complexes $CH_3CN...H-F$ et $CD_3CN...H-F$ en faisant varier les angles $\widehat{CNF}$ de 0 à 15° (tableau IV). Dans ces conditions, les constantes rotationnelles B et C étant peu différentes, respectivement de l'ordre de 0,061 et 0,060 cm^{-1} pour $CH_3CN...H-F$ et de 0,56 et 0,055 pour $CD_3CN...H-F$, on a des rotateurs quasi-symétriques qui doivent donner des structures de vibration-rotation compatibles avec la structure observée (165). Pour chaque valeur de l'angle $\widehat{CNF}$, nous avons évalué, dans l'approximation du rotateur symétrique, la constante de Coriolis ζ rendant compte de l'écart $\delta\nu = 4,5$ cm^{-1} observé avec $CH_3CN...H-F$ (tableau IV). Nous avons calculé ensuite, à l'aide de ces valeurs, les écarts $\delta\nu$ du complexe $CD_3CN...H-F$. Le tableau IV, qui réunit les résultats numériques obtenus, montre que même un angle $\widehat{CNF}$ de 15° ne peut rendre compte de l'écart de 3,8 cm^{-1} observé expérimentalement pour ce dernier complexe. Un angle plus grand pourrait sans doute conduire à des valeurs de $\delta\nu$ convenables, mais on aurait alors, avec une telle géométrie, un rotateur nettement asymétrique, incompatible avec la structure de vibration-rotation observée (165).

Par conséquent, un écart à la colinéarité des atomes CNF ne peut, à lui seul, rendre compte du phénomène observé.

C - Hypothèse de la variation de la constante de Coriolis

Il nous reste donc la possibilité d'envisager des constantes de Coriolis différentes pour les deux espèces isotopiques (32). On sait en effet que ces constantes, pour des rotateurs symétriques, sont très sensibles à la masse et peuvent ainsi varier fortement sous l'influence de la substitution

TABLEAU IV - Ecarts $\delta\nu$ calculés pour divers complexes $CH_3CN...HF$ et $CD_3CN...HF$ de différentes structures.

	$\widehat{CNF}$	$CH_3CN...HF$			$CD_3CN...HF$	
		A (cm^{-1})	$\delta\nu$ (cm^{-1})	ζ	A (cm^{-1})	$\delta\nu$ (cm^{-1})
calculées	0°	5,3	4,5	0,56	2,65	2,3
	5°	4,9	4,5	0,54	2,5	2,3
	10°	4,3	4,5	0,48	2,3	2,4
	15°	3,5	4,5	0,36	2,0	2,6
observées			4,5			3,8

Les constantes rotationnelles B et C sont très faibles, de l'ordre de 0,06 cm^{-1} et interviennent très peu dans le calcul de $\delta\nu$; nous les avons négligées.

isotopique (36). Par exemple, pour la vibration ν_{11} de l'éthylène C_2H_6 $\zeta_{11} = 0,236$ alors que pour C_2D_6 $\zeta_{11} = 0,182$ (129).

Dans cette hypothèse, nous évaluons les constantes de Coriolis de la libration δ(FH) des complexes $CH_3CN...H\text{-}F$ et $CD_3CN...H\text{-}F$ respectivement à 0,56 et 0,28.

Cette hypothèse est donc la seule compatible avec nos résultats expérimentaux. Elle pourrait être le point de départ d'une analyse plus approfondie avec un calcul a priori des constantes de Coriolis de ces complexes.

EN RESUME

Nous avons étudié les spectres infrarouges des complexes bimoléculaires formés en phase gazeuse entre les fluorures d'hydrogène et de deutérium d'une part et les acétonitriles CH_3CN et CD_3CN d'autre part. Les

bandes correspondant aux librations δ(FH) des complexes $CH_3CN...H-F$ et $CD_3CN...H-F$ présentent des structures fines de vibration-rotation, avec des écarts δν entre chaque raie de 4,5 et 3,8 cm^{-1} respectivement.

Nous avons envisagé diverses hypothèses pour essayer de rendre compte de cette structure fine et des écarts δν observés. Notre analyse suggère que ces complexes sont "linéaires" et que la constante de Coriolis de la libration δ(FH) est respectivement de 0,56 et 0,28 pour les complexes $CH_3CN...H-F$ et $CD_3CN...H-F$. On peut déduire en outre, de cette structure fine, que la durée de vie de ces complexes est supérieure ou égale à 10^{-11} seconde.

CHAPITRE 4

COMPLEXES DU FLUORURE D'HYDROGENE ET DES BASES ORGANIQUES EN PHASE LIQUIDE

INTRODUCTION

Il est bien connu qu'en solution diluée dans un accepteur de proton, le fluorure d'hydrogène forme des complexes moléculaires par liaison hydrogène (1, 61, 62, 98). Dans une étude spectroscopique préliminaire, Katz a conclu qu'il se produit également, dans certains cas, un transfert du proton de HF vers la base, avec libération d'anions F^- (1). Cet auteur pense que les très larges absorptions observées vers 2600 et 1800 cm^{-1} sur les spectres infrarouges de ces solutions sont dues à la présence des ions F^- solvatés par des molécules de HF. Cette interprétation est en désaccord avec des résultats récents obtenus par des mesures de conductivité électrique (141) et par spectroscopie Raman (149). Il apparaît en effet que ce transfert de proton n'a lieu que dans des mélanges à très forte concentration de fluorure d'hydrogène. Par exemple, dans le cas des mélanges HF-éthylique, Hyman n'observe aucune bande de diffusion Raman attribuable à l'éther protoné pour des fractions mo-

laires de HF inférieures à 0,8 (149) alors que d'après Katz, le transfert de proton se produirait dans ces mélanges dès la fraction molaire 0,5 de HF (1).

L'interprétation des spectres infrarouges de ces solutions mérite donc d'être revue. En outre, il serait intéressant d'identifier les espèces existant effectivement dans ces solutions et d'en déterminer la structure. Aussi, avons-nous repris cette étude en nous intéressant à la fois aux modifications app ortées sur le spectre du fluorure d'hydrogène et sur celui de la base organique.

RESULTATS

Nous avons enregistré lesspectres infrarouges de 4000 à 400 cm^{-1}, du fluorure d'hydrogène en solution dans les bases organiques suivantes : benzène, nitrométhane, acétonitrile, sulfure de méthyle, éthers méthylique et éthylique, acétone, N-N-diméthylformamide, N-N-diéthylacétamide, diméthylsulfoxyde et hexaméthylphosphoramide. Nous avons fait varier la fraction molaire de HF de 0 à 0,7. Ces mélanges ont également été étudiés en solution dans un solvant quasi-neutre comme le tétrachlorure de carbone. Pour guider notre analyse, nous avons souvent été amenés à examiner aussi les spectres des solutions de fluorure de deutérium dans les mêmes conditions.

Nos résultats sont résumés dans les figures 11 à 17 et dans les tableaux V à VII.

DISCUSSION

Les mélanges examinés présentent des spectres assez complexes dont le profil varie avec la nature de la base ou avec la concentration du fluorure d'hydrogène. Pour la commodité de l'analyse, nous discuterons successivement des spectres des solutions de fluorure d'hydrogène dans les ba-

ses faibles, comme les carbures benzéniques et le nitrométhane, ensuite dans les bases de force moyenne comme les nitriles, sulfures, éthers, cétones et enfin dans les bases fortes comme les amides et sulfoxydes.

I.4.1 - SPECTRE ET STRUCTURE DES COMPLEXES FORMES ENTRE LE FLUORURE D'HYDROGENE ET LES BASES FAIBLES. APPARITION DE LA LIBRATION

A - Solutions diluées

En solution diluée dans les bases faibles, comme le benzène, les dérivés méthylés du benzène ou le nitrométhane, le fluorure d'hydrogène présente dans la région des vibrations de valence ν(FH) (fig. 11a) un spectre analogue à celui couramment observé avec la plupart des vibrateurs X-H polaires, comme par exemple le groupement O-H du phénol (31, 80, 90). On observe en effet une bande ν(FH) assez large dont la fréquence est fortement abaissée par rapport à celle des monomères gazeux ou en solution dans un solvant quasi-neutre comme le tétrachlorure de carbone (tableau V).

Rappelons que dans les solvants mixtes, constitués par exemple de tétrachlorure de carbone et de benzène, on distingue nettement deux absorptions dont les fréquences correspondent respectivement à celles des bandes ν(FH) observées dans le tétrachlorure de carbone pur et dans le benzène pur (98). Nous devons donc attribuer cette dernière au complexe bimoléculaire F-H...B, B représentant la molécule de benzène. Il en est de même pour les dérivés méthylés du benzène et le nitrométhane.

Vers 600 cm^{-1}, nous observons une nouvelle absorption que nous attribuons à la libration de HF dans le complexe F-H...B. Cette bande provient de la rotation pure du fluorure d'hydrogène et peut maintenant être assimilée à une vibration de déformation de l'édifice polyatomique F-H...B (34). Sa fréquence est d'autant plus élevée que la fréquence de la vibration de valence ν(FH) est abaissée (tableau V).

B - Solutions concentrées

Si dans les solutions binaires ou ternaires précédentes, on augmente la concentration du fluorure d'hydrogène, il apparaît sur le spectre

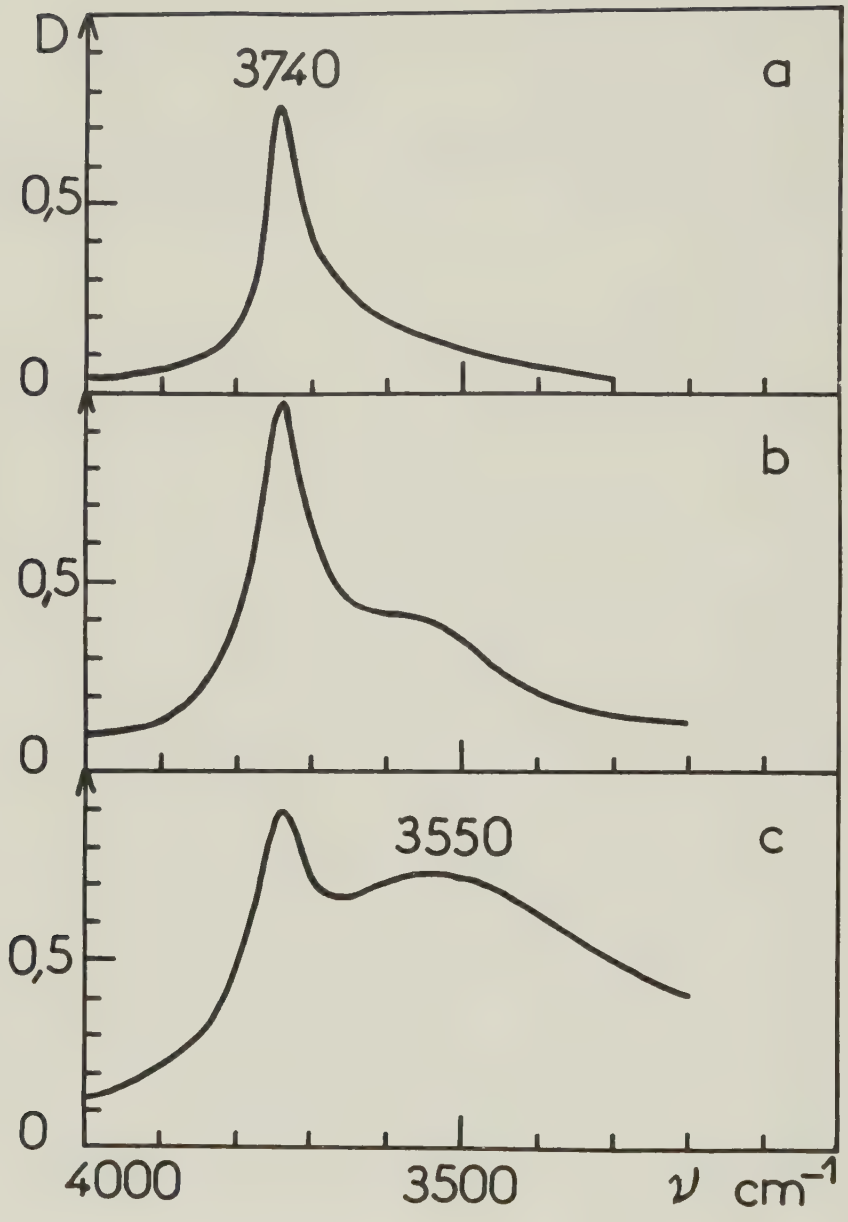


Fig. 11 - Spectres infrarouges des solutions de fluorure d'hydrogène dans le benzène.
Fraction molaire de HF : a - 0,03 ; cuve 120 μ ;
b : 0,10 ; cuve : 50 μ ; c - 0,20 ; cuve : 30 μ.

(fig. 11c) la bande à 3550 cm^{-1} bien connue du fluorure d'hydrogène autoassocié (98, 125). Signalons que, sauf dans le nitrométhane, la dissolution du fluorure d'hydrogène est assez vite limitée par une démixtion (150).

I.4.2 - INTERACTIONS ENTRE LE FLUORURE D'HYDROGENE ET LES BASES ORGANIQUES MOYENNEMENT FORTES. COMPLEXES MULTIMOLECULAIRES ET TRANSFERT DE BASICITE

Avec les bases moyennement fortes, comme les nitriles, sulfures, éthers et cétones, le fluorure d'hydrogène présente un spectre dont le profil varie énormément avec la concentration. De nombreuses bandes nouvelles apparaissent, mais aucune ne correspond à celles des multimères du fluorure d'hydrogène (98, 125).

A - Solutions diluées de fluorure d'hydrogène : formation de complexes bimoléculaires

Pour des fractions molaires de fluorure d'hydrogène, comprises entre 0 et 0, 4, on observe (fig. 12b et 13b) des bandes vers 3200 et 800 cm^{-1} provenant respectivement des vibrations de valence et de libration de HF. Avec l'acétone par exemple (fig. 13b), ces deux bandes se situent respectivement à 3200 et à 825 cm^{-1}. Pour les autres bases, les fréquences sont réunies dans le tableau V. Ce profil spectral ressemble à celui que nous avons observé avec les solutions diluées de HF dans les bases faibles. Les bandes vers 3200 et 800 cm^{-1} doivent donc être attribuées respectivement à la vibration de valence ν(FH) et à la libration δ(FH) descomplexes bimoléculaires F-H...B.

Quand on remplace le fluorure d'hydrogène par le fluorure de deutérium, ces absorptions sont déplacées vers les basses fréquences d'un rapport voisin de $\sqrt{2}$: on les retrouve vers 2400 et 550 cm^{-1} (tableau VI) ; elles doivent être attribuées respectivement aux vibrations ν(FD) et δ(FD) des complexes bimoléculaires FD...B.

Sur les spectres des mélanges riches en base en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, nous retrouvons les bandes des complexes F-H...B ou F-D...B accompagnées de la bande ν(FH) ou ν(FD) dues aux espèces HF ou DF "libres" en équilibre (fig. 14b).

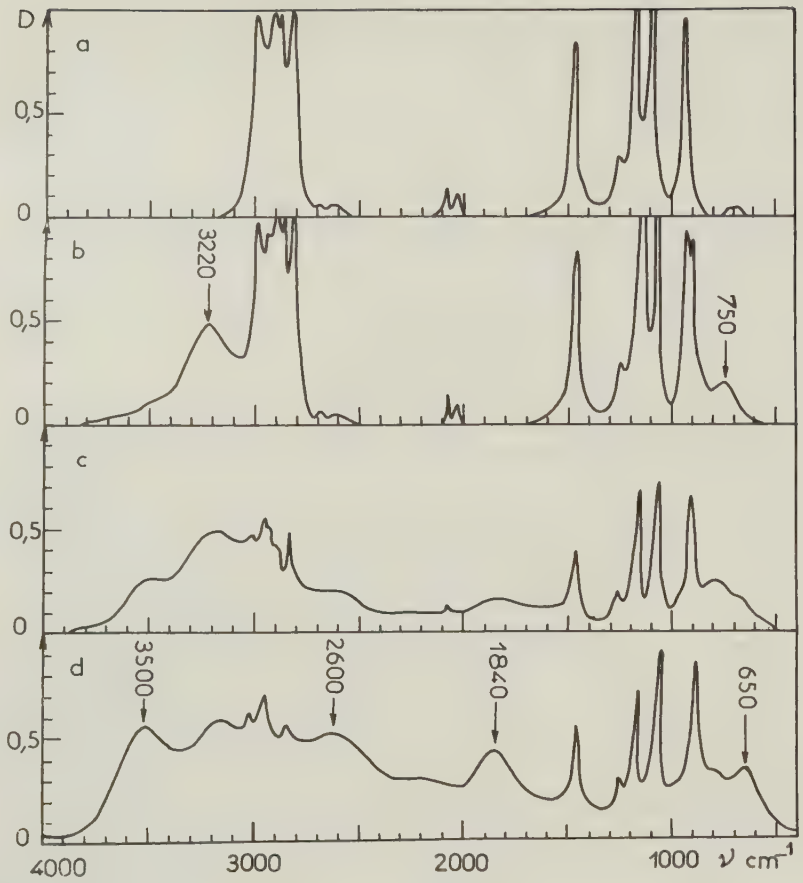


Fig. 12 - Spectres infrarouges des solutions de fluorure d'hydrogène dans l'éther méthylique liquide sous pression.
Fraction molaire de HF :
a - 0 ; b - 0,15 ; c - 0,5 ; d - 0,7 -
épaisseur : film.

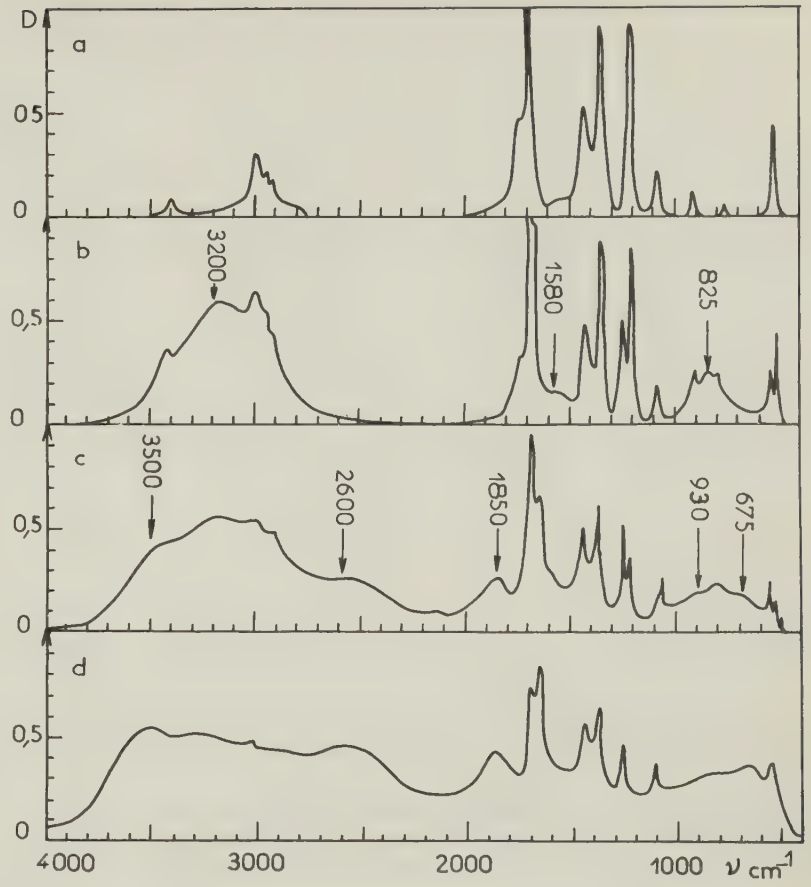


Fig. 13 - Spectres infrarouges des solutions de fluorure d'hydrogène dans l'acétone.
Fraction molaire de HF :
a - 0 ; b - 0,25 ; c - 0,5 ; d - 0,7.
épaisseur : film.

TABLEAU V - Fréquences (cm^{-1}) caractéristiques des complexes FH...B et $(FH)_n$...B à l'état liquide.

Bases	Complexes FH...B			Complexes $(FH)_n$...FH...B				
	ν(FH)	2δ(FH)	δ(FH)	ν(FH)F	ν(FH)B*	2δ(FH)B	δ(FH)B	δ(FH)F
C_6H_6	3740	-	500*	-	-	-	-	-
CH_3NO_2	3480	1200	650*	-	-	-	-	-
CH_3CN	3310		750	3550	2900	1700	850*	600*
$(CH_3)_2S$	3240	1400*	700	3500	2650	1750		600*
$(CH_3)_2O$	3220	1450*	750	3500	2600	1820	900*	660
$(C_2H_5)_2O$	3210	1600*	800	3500	2600	1820		660
$(CH_3)_2CO$	3200	1580	825	3500	2600	1850	900*	675
$(CH_3)_2NCHO$	2850*	1850	920	3300*	1500	2000*		
Et_2NCOCH_3	2800*	1850	950*	3300*	1500	2000*	-	-
$(CH_3)_2SO$	2700*	1800	900*	3300*	1500	2000*	-	-
$[(CH_3)_2N]_3PO$	2700*	1800	920*	3200*	1600	1900*	-	-

*: fréquences évaluées avec une incertitude supérieure à 20 cm^{-1}.

Nous notons également, sur le spectre des mélanges de HF et d'acétone, une absorption à 1550 cm^{-1} (fig.13b) ; cette fréquence étant pratiquement le double de celle de la libration δ(FH), nous l'attribuons à l'harmonique 2δ(FH) des complexes bimoléculaires. Avec les autres bases, cette harmonique est quelquefois masquée en partie par le spectre du solvant (tableau V). Dans le cas des solutions de fluorure de deutérium, on attendrait l'harmonique 2δ(FD) vers 1100 cm^{-1}, mais elle est difficilement observable à cause des absorptions intenses de la base organique.

B - Solutions concentrées de fluorure d'hydrogène : formation de complexes multimoléculaires

1 - Lorsque dans ces mélanges binaires, on augmente la proportion de fluorure d'hydrogène, on note plusieurs absorptions nouvelles

TABLEAU VI - Fréquences (cm^{-1}) caractéristiques des complexes FD...B et $(FD)_n$...B à l'état liquide.

Bases	Complexes FD...B			Complexes $(FD)_n$...FD...B				
	ν(FD)	2δ(FD)	δ(FD)	ν(FD)F	ν(FD)B*	2δ(FD)B	δ(FD)B	δ(FD)F
C_6H_6	2745	-	-					
CH_3CN	2460	-	540					
$(CD_3)_2O$	2370			2580	1950	1350		
$(C_2H_5)_2O$	2380		550	2600	1950		630	480
$(CH_3)_2SO$	2050	1300*	650*	2400*	1300			
$(CD_3)_2SO$	2050*	1300	650	2400*				
$[(CH_3)_2N]_3PO$	2100		650*		1200			

* : fréquences évaluées avec une incertitude supérieure à 20 cm^{-1}.

quand la fraction molaire de HF est de l'ordre de 0,4 à 0,7 (fig. 12d et 13d). De part et d'autre du massif ν(FH) des complexes bimoléculaires apparaissent deux nouvelles bandes vers 3500 et 2600 cm^{-1}, cette dernière étant très large. De même, dans la région des librations on observe deux nouvelles bandes vers 650 et 900 cm^{-1} ; cette dernière est quelquefois masquée partiellement par le spectre de la base. Enfin, nous observons une nouvelle absorption vers 1800 cm^{-1}.

Les spectres infrarouges de ces mélanges riches en acide en solution diluée dans un solvant non polaire sont semblables à ceux des solutions binaires que nous venons de décrire. Ainsi, dans le cas d'une solution d'éther éthylique à 0,01 mole/l. dans le tétrachlorure de carbone et pour une concentration en fluorure d'hydrogène de 0,15 mole/l., on observe les bandes à 3500, 2800 et 1800 cm^{-1} (fig. 14c), l'absorption à 3200 cm^{-1} étant due aux complexes bimoléculaires F-H...OEt_2.

2 - Rappelons que Katz, dans une étude antérieure effectuée sur ces mélanges binaires, avait attribué la large absorption vers 2600 cm^{-1}

ainsi que la bande à 1800 cm^{-1} à la présence d'ions F^- solvatés résultant d'un transfert du proton de HF, vers la base (1). Cette interprétation, comme nous l'avons déjà signalé, est en désaccord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman (149) et par des mesures de conductivité électrique (141). Nous pensons que la conclusion de Katz est erronée pour plusieurs raisons :

a) nous avons observé les bandes à 2600 et 1800 cm^{-1} dans des mélanges ternaires FH-base organique-tétrachlorure de carbone. Or, dans un tel milieu non polaire et non ionisant, et pour des concentrations en acide et en base très faibles (0,015 et 0,01 mole/l), il nous semble peu probable que des ions F^- soient présents

b) lorsqu'on dissous un fluorure métallique comme NaF dans HF liquide, bien qu'il apparaisse vers 2600 cm^{-1} une large absorption attribuable à la présence d'ions F^- solvatés, on n'observe aucune bande à 1800 cm^{-1} mais un très large massif centré vers 1500 cm^{-1}

c) enfin, sur nos spectres, il n'apparaît aucune bande pouvant être attribuée aux espèces protonées BH^+ résultant d'un transfert du proton de HF vers la base organique B (149).

Par conséquent, nous pensons que l'apparition des deux bandes à 2600 et 1800 cm^{-1} n'est pas liée à un transfert de proton.

3 - Le fait que les bandes nouvelles à 3500, 2600, 1800, 900 et 650 cm^{-1} soient observées seulement pour des concentrations élevées en acide, nous conduit à attribuer ces nouvelles absorptions à des complexes multimoléculaires en chaîne du type ...F-H...F-H...B. Ainsi :

a) Nous faisons correspondre les bandes à 3500 et 2600 cm^{-1} (tableau V) respectivement aux vibrations de valence ν(FH)F et ν(FH)B des complexes ...F-H...F-H...B. D'après cette interprétation, les fréquences des vibrations ν(FH)B des groupements F-H directement liés à la base B doivent être sensibles à la nature de celle-ci, alors que les fréquences ν(FH)F des vibrateurs F-H liés à un atome de fluor, donc plus éloignés du centre accepteur de proton, ne doivent pratiquement pas varier. C'est ce que nous observons effectivement (tableau V). Notons également que la bande attribuée à la vibration ν(FH)F des complexes multimoléculaires est relativement

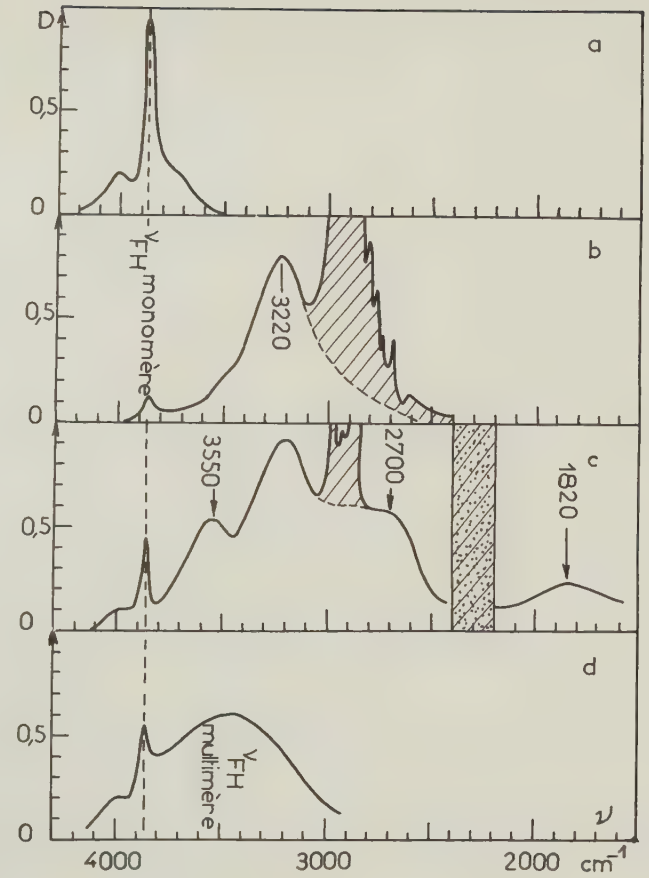


Fig. 14 - Spectres infrarouges des solutions de fluorure d'hydrogène et de mélanges HF-éther éthylique dans le tétrachlorure de carbone.

a : c_{HF} : 0,010 mole/l. ; c_{Et_2O} : 0 ; cuve : 10 mm

b : c_{HF} : 0,010 mole/l. ; c_{Et_2O} : 0,010 mole/l. ; cuve:10 mm

c : c_{HF} : 0,015 mole/l. ; c_{Et_2O} : 0,010 mole/l. ; cuve:10 mm

d : c_{HF} : solution saturée ; c_{Et_2O} : 0 ; cuve : 1 mm.

Les bandes hachurées correspondent aux vibrations ν(CH) de l'éther.

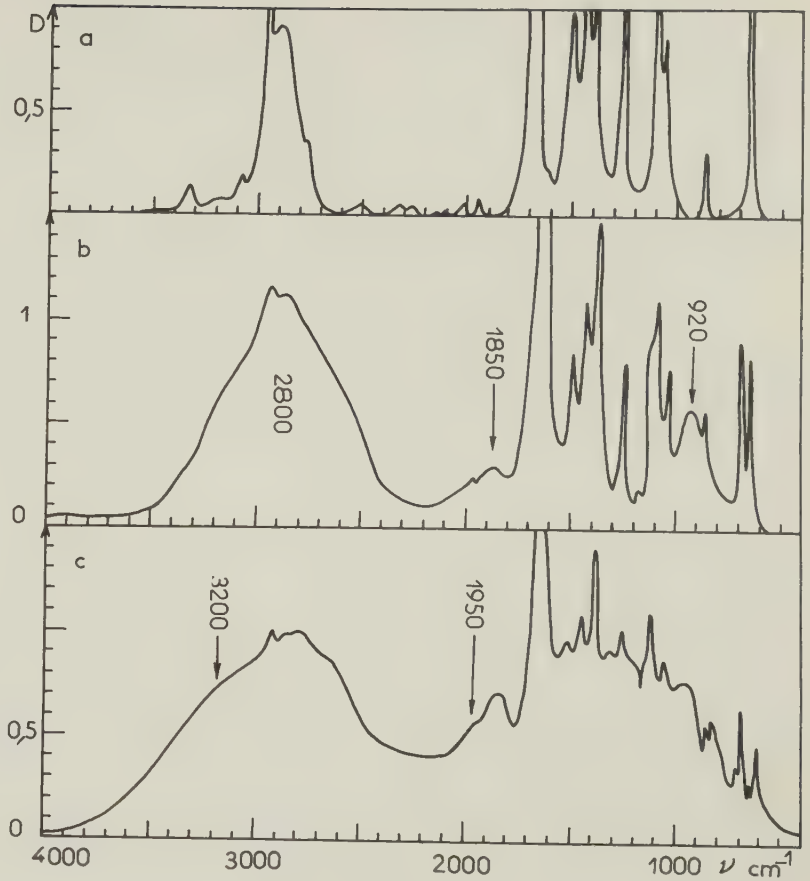


Fig. 15 - Spectres infrarouges des solutions de fluorure d'hydrogène dans le N-N-diméthylformamide.
Fraction molaire de HF :
a - 0 ; b - 0,3 ; c - 0,5.
épaisseur : film.

proche de l'absorption ν(FH) des multimères du fluorure d'hydrogène à l'état liquide (125) ou en solution (98).

b) Nous attribuons les absorptions situées vers 900 et 650 cm^{-1} respectivement aux vibrations de déformation δ(FH)B et δ(FH)F des complexes ...F-H...F-H...B (tableau V), cette dernière étant proche de la déformation δ(FH) des multimères du fluorure d'hydrogène à l'état liquide (125).

c) Nous pensons que la bande à 1800 cm^{-1}, qui apparaît en même temps que les autres bandes des complexes multimoléculaires, et dont la fréquence est pratiquement égale au double de celle de la libration δ(FH)B (tableau V), pourrait correspondre à l'harmonique 2δ(FH)B. Sa fréquence est en effet sensible à la nature de la base (tableau V).

Signalons que l'harmonique 2δ(FH)F est indiscernable, sans doute masquée par les autres absorptions intenses des complexes multimoléculaires qui se trouvent dans la même région.

d) Avec le fluorure de deutérium, nous retrouvons les absorptions précédentes à des fréquences abaissées d'un rapport voisin de $\sqrt{2}$; ainsi, aux bandes observées vers 2600, 1950 et 480 cm^{-1}, nous faisons correspondre respectivement les vibrations ν(FD)F, ν(FD)B et δ(FD)F des complexes ...F-D...F-D...B (tableau VI). La bande δ(FD)B, attendue vers 650 cm^{-1}, est masquée en partie sur nos spectres par les absorptions du fluorure d'hydrogène résiduel ; cependant, l'harmonique 2δ(FD)B apparaît très nettement vers 1300 cm^{-1} (tableau VI).

4 - Ces spectres sont à rapprocher de ceux que nous avons obtenus à l'état gazeux pour des mélanges de même nature avec des proportions d'acide et de base analogues et que nous avons interprétés de la même manière (33). Signalons cependant qu'à l'état dissous les bandes des complexes multimoléculaires sont nettement plus larges qu'à l'état gazeux et que les fréquences ν(FH) et δ(FH) sont respectivement plus abaissées et plus élevées : ceci indique que les liaisons hydrogène sont plus fortes à l'état condensé qu'en phase gazeuse. Si l'harmonique 2δ(FH)B est très visible pour les complexes ...F-H...F-H...B en phase liquide (fig. 12d, 13d et 14c), elle ne l'est pas sur

les spectres de ces mêmes complexes à l'état gazeux (33). Nous pensons que l'intensité de cette bande serait fortement exaltée par une résonance avec le très large niveau vibrationnel anharmonique ν(FH)B, beaucoup plus abaissé à l'état condensé (2600 cm^{-1}) qu'en phase gazeuse (3000 cm^{-1}).

De même qu'à l'état gazeux, nous retrouvons les phénomènes de transferts de basicité et d'acidité dans les liaisons hydrogène ...F-H...F-H...B (33, 89). En effet, dans le tétrachlorure de carbone, à des concentrations de HF où l'on ne détecte aucune autoassociation, et en présence d'une base organique de force moyenne comme l'éther éthylique, les complexes en chaîne ...F-H...F-H...B peuvent se former (fig. 14).

I. 4. 3 - INTERACTIONS ENTRE LE FLUORURE D'HYDROGENE ET LES BASES FORTES

Les spectres des mélanges de fluorure d'hydrogène et de bases fortes, comme les sulfoxydes ou les amides, présentent aussi des variations importantes selon la concentration de HF ; toutefois, les profils obtenus, en particulier pour les fortes concentrations d'acide, sont nettement différents de ceux observés avec les bases de force moyenne.

A - Solutions diluées de fluorure d'hydrogène

Les spectres des solutions diluées de fluorure d'hydrogène dans les bases fortes présentent des absorptions semblables à celles déjà observées avec les autres bases dans les mêmes conditions (fig. 15 b et 16 b). Toutefois, les perturbations des fréquences sont nettement plus importantes (tableau V) et les bandes observées vers 3000 cm^{-1} sont beaucoup plus larges. Avec le N-N-diméthylformamide par exemple, ces bandes se situent à 2800, 1850 et 920 cm^{-1} (fig. 15b). La première, qui se superpose aux absorptions ν(CH) de la base, doit correspondre à la vibration ν(FH) des complexes bimoléculaires F-H...B, celle à 920 cm^{-1} à la libration δ(FH) et celle à 1850 cm^{-1} à l'harmonique 2δ(FH) de ces complexes.

Avec le fluorure de deutérium, les absorptions correspondant aux vibrations ν(FD), δ(FD) et 2δ(FD) des complexes bimoléculaires F-D...B sont repérées respectivement vers 2100, 700 et 1300 cm^{-1} (tableau VI).

Signalons enfin que nous avons observé les mêmes spectres lorsque ces mélanges riches en base sont dilués dans un solvant non polaire comme le tétrachlorure de carbone.

B - Solutions concentrées de fluorure d'hydrogène

Dans ces mélanges binaires, si l'on augmente la proportion de l'acide, à des fractions molaires de fluorure d'hydrogène de l'ordre de 0,4 à 0,7, on voit apparaître un massif très intense centré vers 1500 cm^{-1} et s'étendant de 2000 à 800 cm^{-1} ; nous notons également une exaltation de l'absorption vers 3300 cm^{-1} et l'apparition d'un épaulement vers 1950 cm^{-1} (fig. 15c et 16c).

Nous remarquons tout d'abord que sur ces spectres il n'apparaît aucune bande pouvant correspondre aux espèces protonées BH^+ dont les caractéristiques spectrales, dans le cas des amides par exemple, sont bien connues (23, 26, 57, 100, 159). D'autre part, un profil semblable est observé lorsque ces mélanges FH-B riches en acide sont dilués dans un solvant non ionisant comme le tétrachlorure de carbone.

Nous attribuons donc, comme précédemment, les absorptions nouvelles aux complexes multimoléculaires ...F-H...F-H...B. Nous faisons correspondre l'absorption vers 3300 cm^{-1} à la vibration de valence ν(FH)F et le large massif centré vers 1500 cm^{-1} à la vibration ν(FH)B résultant d'une liaison hydrogène "très forte". Rappelons que de tels profils spectraux ont souvent été rencontrés dans des cas de liaisons hydrogène "homopolaires" très fortes du type O-H...O (66). Avec ces complexes du fluorure d'hydrogène, on peut penser que la liaison hydrogène F-H...B, déjà forte pour les complexes bimoléculaires, puisse devenir "très forte" par suite de la formation des chaînes ...F-H...F-H...B, selon le processus de transfert d'acidité que nous avons mis en évidence (33, 89). Rappelons également que sur les spectres des systèmes à liaisons hydrogène fortes, on observe dans certains cas une bande vers 1900 cm^{-1} dont l'origine n'est pas expliquée (66, 157). Nous avons noté une telle bande à 1950 cm^{-1} avec ces complexes du fluorure d'hydrogène (fig. 15c et 16c) ; nous pensons qu'elle est due à l'harmonique 2δ(FH)B, bien que la fondamentale ne soit pas apparente sur nos spectres : en effet, elle doit être noyée dans le large massif ν(FH)B.

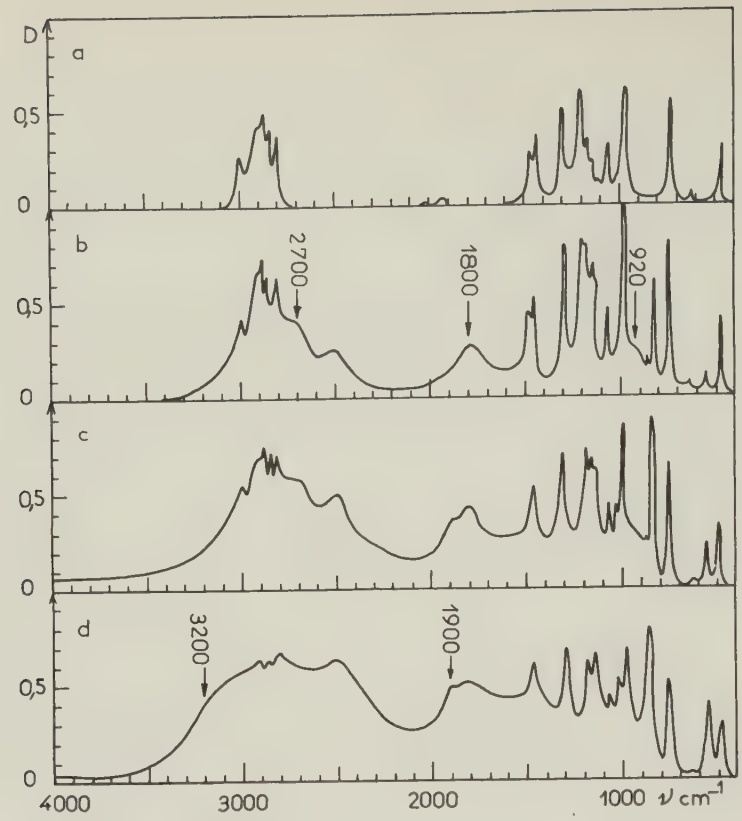


Fig. 16 - Spectres infrarouges des solutions de fluorure d'hydrogène dans l'hexaméthylphosphoramide.
Fraction molaire de HF :
a - 0 ; b - 0,2 ; c - 0,45 ; d - 0,65.
épaisseur : film.

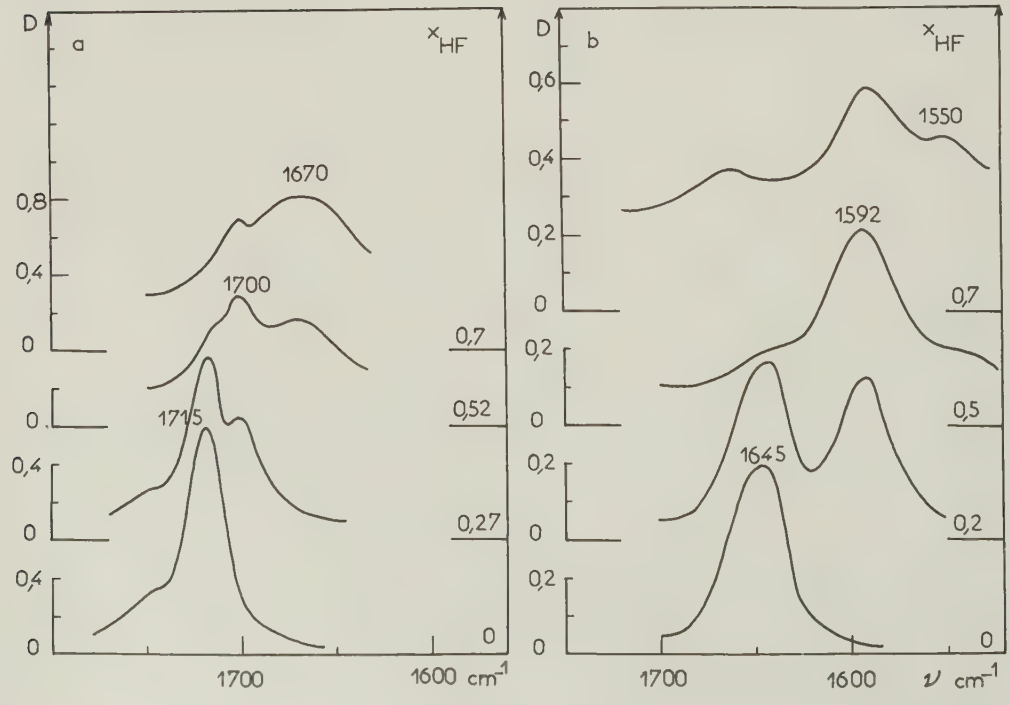


Fig. 17 - Spectres infrarouges dans la région des vibrations de valence ν(CO) des mélanges de fluorure d'hydrogène et (a) d'acétone, (b) de N-N-diéthylacétamide, à diverses fractions molaires de HF.

Notre étude montre donc que des liaisons hydrogène très fortes peuvent être obtenues avec les liaisons "hétéropolaires" F-H...O. Elle montre en outre qu'il n'est pas nécessaire d'envisager un transfert de proton, comme l'avait fait Katz (1), pour expliquer ce type de spectre.

I. 4. 4 - INFLUENCE DE LA COMPLEXATION SUR LE SPECTRE INFRAROUGE DE LA BASE ORGANIQUE

Les perturbations observées sur le spectre infrarouge de la base organique sous l'influence de la complexation sont importantes surtout pour les vibrations mettant en jeu l'atome accepteur de proton. C'est le cas des vibrations des groupements COC des éthers, CSC des sulfures, CO des cétones et amides et CN des nitriles. En général, on observe un abaissement des fréquences des vibrations de valence de ces groupements et une élévation des fréquences de leurs vibrations de déformation (tableau VII). La vibration de valence ν(CN) des nitriles, dont la fréquence est élevée d'environ 25 cm^{-1} par complexation, est la seule exception que nous ayons observée.

Quelquefois les autres vibrations de la base sont elles aussi perturbées. C'est ainsi que les fréquences ν_a(CCC) de l'acétone et ν(CC) de l'acétonitrile subissent une élévation d'environ 20 cm^{-1}. On enregistre également, avec toutes les bases organiques, une élévation de 20 à 30 cm^{-1} des fréquences des vibrations ν(CH) et une forte diminution de leur intensité. Cette dernière observation est analogue à celle qui a déjà été faite dans le cas des complexes de coordination formés avec ces bases (41, 113).

Dans certains cas, ces modifications peuvent nousservir à identifier les différents types de complexes moléculaires formés. Nous avons par exemple étudié les vibrations ν(CO) de l'acétone et du N-N-diéthylacétamide (fig. 17). La bande ν(CO) de l'acétone liquide est située à 1715 cm^{-1} et celle de l'amide à 1645 cm^{-1}. La première addition de HF fait apparaître à 1700 cm^{-1} et à 1592 cm^{-1} les bandes ν(CO) des complexes bimoléculaires $(CH_3)_2CO...H-F$ et $(C_2H_5)_2-C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ = O \ldots H-F\end{matrix}$. Lorsque la concentration en acide croît et est voisine de celle de la base, on observe une nouvelle absorption à 1670 cm^{-1} dans le cas de l'acétone et à 1550 cm^{-1} avec l'amide. Ce phénomène a déjà été observé pour divers dérivés carbonylés en présence de

TABLEAU VII - Fréquences (cm^{-1}) des vibrations mettant en jeu l'atome accepteur de proton de diverses bases organiques sous l'influence de la complexation.

Base B		Base "libre" liquide	Complexes FH...B	Complexes FH...FH...B
$(CH_3)_2CO$	ν(CO)	1715	1700	
	δ(CO)	525	550	560
$(CH_3)_2O$	ν_a(COC)	1090	1075	1070
	ν_s(COC)	920	900	890
$(CH_3)_2NC(=O)H$	ν(CO)	1675	1640	
$(C_2H_5)_2NC(=O)CH_3$	ν(CO)	1645	1592	
CH_3CN	ν(CN)	2255	2270	2280

donneurs de proton polyatomiques (24, 40, 99, 112, 168), et on a établi que la nouvelle bande de basse fréquence est due à la vibration ν(CO) de complexes géminés du type $\begin{matrix} X\text{-}H \\ \diagdown \\ O{=}C \\ \diagup \\ X\text{-}H \end{matrix}$, la formation des complexes en chaîne ...X-H...X-H...O=C< n'entraînant qu'un léger déplacement de la bande ν(CO) "associée" de haute fréquence. Dans le cas qui nous préoccupe, nous avons montré que la liaison hydrogène F-H...O=C< est nettement renforcée par suite de la formation des chaînes ...F-H...F-H...O=C< ; il se pourrait donc, dans ce cas, que la fréquence ν(CO) des complexes multimolécu-

laires en chaîne soit nettement distincte de celle des complexes bimoléculaires et soit cause de l'absorption de basse fréquence.

EN RESUME

L'étude des spectres infrarouges des solutions de fluorure d'hydrogène ou de fluorure de deutérium dans diverses bases organiques nous a permis de montrer que pour des fractions molaires en acide inférieures à 0,7 , il n'y a pas de transfert de proton. Nous avons montré qu'il se forme dans ces solutions des complexes moléculaires par liaison hydrogène entre HF et la base B. Avec les accepteurs de protons peu basiques comme les carbures benzéniques ou le nitrométhane, la complexation s'arrête au stade bimoléculaire F-H...B. Dans des bases plus fortes, comme les éthers, sulfures, nitriles, cétones, amides et sulfoxydes, pour des fractions molaires convenables de fluorure d'hydrogène, il se forme également des complexes multimoléculaires en chaîne ...F-H...F-H...B.

Nous avons nettement mis en évidence, dans ces complexes, comme à l'état gazeux, les trois types de liaison hydrogène $(F\text{-}H...B)_{1:1}$, $(F\text{-}H...B)_{1:n}$ et $(F\text{-}H...F)_{1:n}$, de force différente. Elles sont caractérisées chacune par trois absorptions distinctes, l'une correspondant à la vibration de valence $\nu(FH)$, l'autre à la libration $\delta(FH)$ et la troisième à l'harmonique de la libration $2\delta(FH)$. Les fréquences de valence sont cependant, pour les mêmes complexes, plus faibles en solution qu'à l'état gazeux, ce qui suggère un renforcement de la liaison hydrogène. Cet abaissement de fréquence peut expliquer que l'harmonique $2\delta(FH)$, qui n'était pas observée à l'état gazeux, le soit en solution par suite d'une résonance de Fermi plus forte.

Le profil spectral des liaisons hydrogène varie beaucoup selon la nature de la base et selon qu'il se forme des complexes 1:1 ou des complexes 1:n. Avec des bases relativement fortes comme les amides, la liaison F-H...B dans le complexe multimoléculaire présente toutes les caractéristiques des liaisons hydrogènes très fortes.

CHAPITRE 5

ETUDE COMPAREE DES CARACTERISTIQUES SPECTRALES DE LA LIAISON HYDROGENE F-H...B ET DE CELLES D'AUTRES LIAISONS X-H...B

Les perturbations apportées par la liaison hydrogène sur les caractéristiques spectrales de divers vibrateurs X-H polaires ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Signalons en particulier celles portant sur les perturbations des fréquences des vibrations de valence ν(XH) et de déformation δ(XH) et γ(XH) (30, 31, 80, 83, 84, 85, 140) et sur les corrélations existant entre ces fréquences (83, 84, 140). Les modifications de l'anharmonicité des vibrateurs X-H sous l'influence des interactions moléculaires (10, 31, 43, 44, 45, 65, 84, 85, 139, 158) et les effets isotopiques observés lorsqu'on compare les abaissements relatifs des fréquences ν(XH) et ν(XD) (80, 86, 116) ont également fait l'objet de nombreux travaux. Toutefois, comme ces vibrateurs X-H ou X-D appartiennent à des molécules polyatomiques, il est possible que certains phénomènes observés proviennent d'une interaction entre les vibrations de ces groupements X-H ou X-D et les autres vibrations de la molécule qui les porte. Les résultats obtenus avec le fluorure d'hydrogène, molécule diatomique, peuvent permettre de lever cette ambiguïté.

Nous allons donc comparer les caractéristiques spectrales des liaisons F-H...B et celles d'autres liaisons hydrogène X-H...B connues.

I.5.1 - CORRELATIONS ENTRE LES FREQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE ET DE DEFORMATION

On sait que la formation de liaisons hydrogène abaisse généralement la fréquence des vibrations de valence ν(XH) et élève celle des vibrations de déformation, et qu'il existe une corrélation simple entre ces fréquences (30, 31, 80, 83, 84, 85, 140). Dans les études antérieures, on rencontre deux types de vibrateurs X-H selon la géométrie de la molécule qui les porte. Les uns, comme par exemple le groupement C-H des carbures acétyléniques ou des halogénoformes, ne donnent qu'une seule fréquence de déformation δ(XH), cette vibration étant dégénérée (42, 84, 87, 93) ; les autres, comme les groupements O-H des alcools et phénols, présentent deux vibrations de déformation, δ(XH) et γ(XH), respectivement "dans le plan" et "hors du plan" de symétrie de la molécule. Dans ces molécules, la vibration γ(XH) est pure et sa fréquence est fortement élevée par formation de liaisons hydrogène (83) ; quant à la vibration δ(XH), elle est généralement couplée avec la vibration ν(CO).

Dans le cas du fluorure d'hydrogène, la fréquence de valence ν(FH) est très perturbée par formation de liaisons hydrogène. Quant à la libration δ(FH), sa fréquence s'élève à mesure que celle de la vibration de valence est abaissée (fig. 18) ; elle peut être assimilée à une vibration de déformation de l'édifice "triatomique" F-H...B. La variation de sa fréquence est à rapprocher de celle des fréquences de déformation δ(CH) dégénérée des carbures acétyléniques (84, 87, 93) et γ(OH) des alcools et phénols (83).

I.5.2 - EFFETS D'ANHARMONICITE

La formation de liaisons hydrogène X-H...B entraîne une perturbation du spectre non seulement dans la région de la vibration fondamentale de valence ν_{01}(XH) mais aussi dans celle de l'harmonique ν_{02}(XH). L'étude de ces modifications spectrales permet de déterminer l'influence des actions intermoléculaires sur l'anharmonicité de ces vibrateurs X-H.

Nous avons enregistré une série de spectres du fluorure d'hydrogène dans la région de l'harmonique ν_{02}(FH) à l'état gazeux et à l'état dissous dans divers solvants. Nos résultats sont réunis dans le tableau VIII.

Nous avons évalué l'anharmonicité mécanique du vibrateur FH dans chaque cas d'après la formule (73) :

$$G(v) = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2$$

dans laquelle G(v) représente l'énergie du niveau correspondant au nombre quantique de vibration v, ω_e la fréquence de l'oscillateur harmonique et $\omega_e x_e$ le coefficient d'anharmonicité mécanique du vibrateur. Ainsi, pour une transition $0 \rightarrow v$, on a :

$$\nu_{0v} = \omega_e v - \omega_e x_e v (v + 1)$$

d'où l'on tire, à partir des fréquences de la vibration fondamentale ν_{01} et de la première harmonique ν_{02} :

$$\omega_e x_e = \nu_{01} - \frac{\nu_{02}}{2}$$

En toute rigueur, le développement de G(v) ne doit pas être limité au terme quadratique. Néanmoins, si l'on tenait compte des termes supérieurs, il faudrait introduire leur coefficient, désigné souvent par $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$... dont la détermination expérimentale est difficile et souvent imprécise. Nous nous contenterons donc d'étudier seulement la variation de $\omega_e x_e$, en négligeant les coefficients d'anharmonicité supérieurs. Le tableau VIII réunit les valeurs $\omega_e x_e$ que nous avons déterminées.

Ce tableau montre que dans les solvants peu perturbateurs, qui donnent des interactions du type "complexe de contact" (78, 81, 82) ou des liaisons hydrogène faibles, l'anharmonicité mécanique du vibrateur F-H diminue par rapport au monomère gazeux. Ces résultats confirment le phénomène déjà observé dans le cas des vibrateurs OH de l'acide acétique (85), HCl du chlorure d'hydrogène (139) et OH du phénol (31).

La formation des complexes forts entraîne par contre une

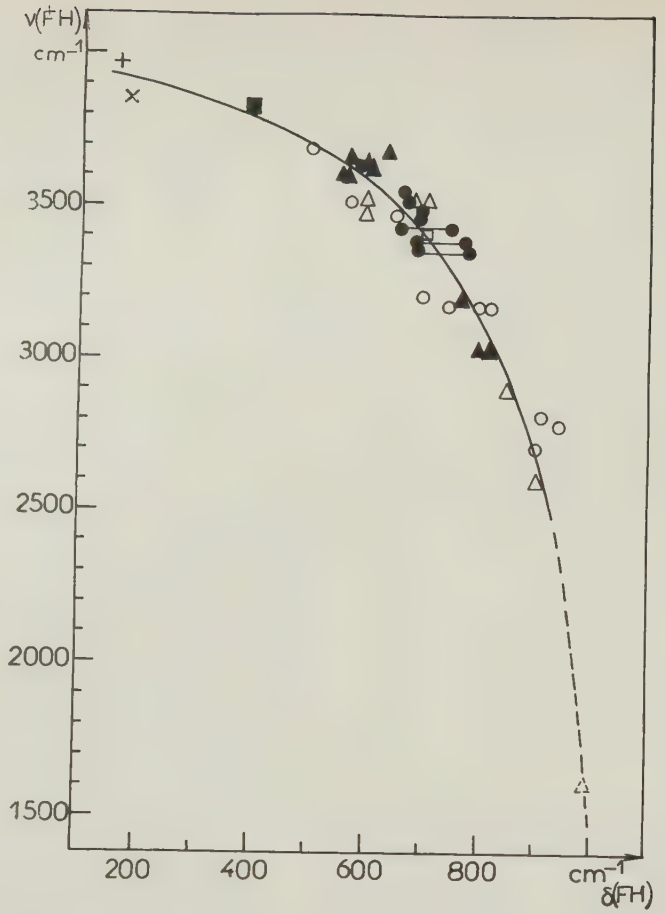


Fig. 18 - Corrélation entre les fréquences des vibrations de valence ν(FH) et de libration δ(FH).

- ν(FH) et $\nu_{rotation}$ de HF monomère
  + : gazeux x : en solution dans CCl_4
- ν(FH) et δ(FH) de HF
  ■ : dimère gazeux ; □ : multimère liquide
- ν(FH) et δ(FH) des complexes FH...B
  ● : gazeux ; ○ : liquides
- ν(FH)F et δ(FH)F, ν(FH)B et δ(FH)B des complexes $(FH)_n$...B
  ▲ : gazeux ; △ : liquides
  ⧋ : la fréquence δ(FH)B a été évaluée à partir de celle de l'harmonique 2δ(FH)B.

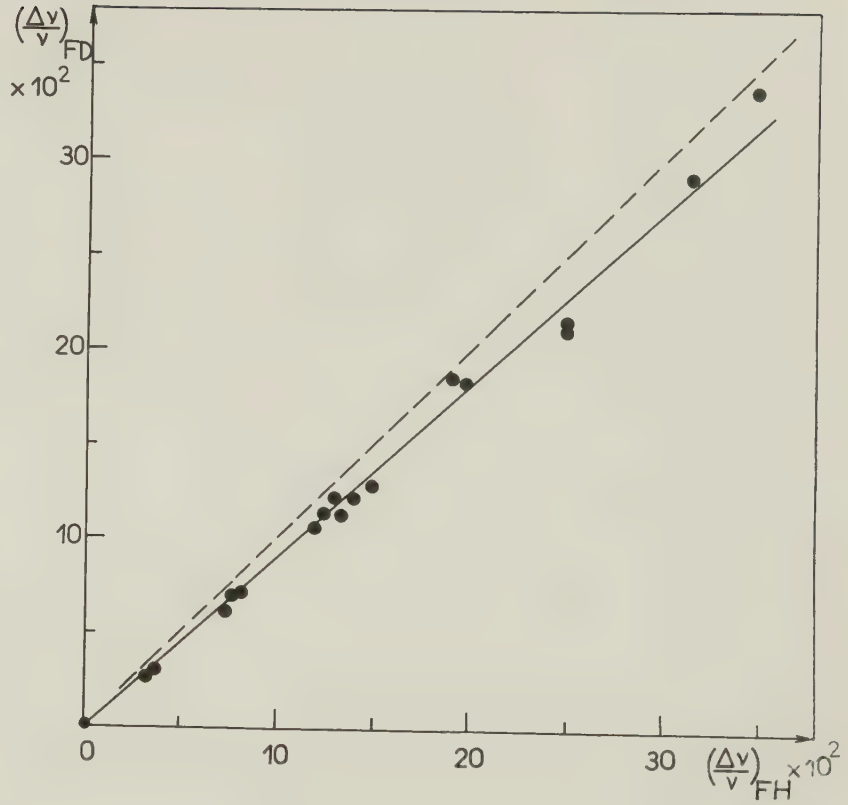


Fig. 19 - Comparaison des abaissements relatifs des fréquences ν(FH) et ν(FD) des fluorures d'hydrogène et de deutérium par autoassociation et par complexation.

TABLEAU VIII - Fréquences des vibrations de valence $\nu_{01}(FH)$ et $\nu_{02}(FH)$ du fluorure d'hydrogène et anharmonicités mécaniques.

Solvants	$\nu_{01}(FH)$ cm^{-1}	$\nu_{02}(FH)$ cm^{-1}	$\omega_e x_e$ cm^{-1}
HF gaz	3961	7751	86,5
CCl_4	3855 ± 2	7541 ± 4	84 ± 4
CH_2Cl_2	3753 ± 5	7396 ± 10	55 ± 10
CH_3I	3680 ± 5	7323 ± 10	18 ± 10
C_6H_6	3740 ± 5	7296 ± 10	92 ± 10
CH_3CN	3310 ± 10	6150 ± 50	230 ± 40
$(C_2H_5)_2O$	3210 ± 10	5830 ± 50	300 ± 40

augmentation considérable de l'anharmonicité mécanique du vibrateur F-H. Ainsi, dans le cas du complexe bimoléculaire F-H...OEt_2 liquide, $\omega_e x_e$ est de l'ordre de 300 cm^{-1} (tableau VIII). Nous avions obtenu auparavant des résultats analogues dans le cas du vibrateur OH du phénol (31). Nous les avons reportés dans le tableau IX à titre de comparaison.

Nous avions conclu dans le cas du phénol, que la variation d'anharmonicité apparente résultait de la modification du terme anharmonique du vibrateur O-H supposé isolé du reste de la molécule. Le fait que nous retrouvons des résultats analogues avec le fluorure d'hydrogène, montre bien que l'on peut négliger les effets dus aux interactions entre les vibrations de valence des groupements X-H et les autres vibrations de la molécule porteuse. Nous pouvons donc conclure que les interactions moléculaires entraînent une variation - positive ou négative selon la force du complexe - de l'anharmonicité mécanique du vibrateur X-H.

TABLEAU IX - Fréquences des vibrations ν_{01}(OH) et ν_{02}(OH) du phénol et anharmonicités mécaniques.

Solvants	ν_{01}(OH) cm^{-1}	ν_{02}(OH) cm^{-1}	$\omega_e x_e$ cm^{-1}
Gaz	3654 ± 3	7141 ± 4	84 ± 5
$(C_4F_9)_3N$	3644 ± 3	7119 ± 5	84 ± 6
$C_2F_3Cl_3$	3628 ± 3	7087 ± 4	84 ± 5
n-C_6H_{14}	3621 ± 3	7075 ± 4	83 ± 5
CCl_4	3611 ± 3	7053 ± 4	84 ± 5
CS_2	3593 ± 3	7020 ± 4	83 ± 5
$CHCl_3$	3598 ± 3	7032 ± 6	83 ± 6
CH_2Cl_2	3583 ± 3	7010 ± 6	78 ± 6
CH_2Br_2	3564 ± 3	7980 ± 10	74 ± 8
CH_2I_2	3544 ± 3	6954 ± 8	67 ± 7
$C_6H_{11}Cl$	3536 ± 3	6973 ± 20	50 ± 15
$C_6H_{11}I$	3519 ± 3	6961 ± 20	39 ± 15
CH_3I	3536 ± 4	6964 ± 6	54 ± 7
CH_3NO_2	3510 ± 6	5954 ± 8	33 ± 10
$C_6H_5NO_2$	3499 ± 6	6964 ± 8	17 ± 10
C_6H_6	3556 ± 3	7040 ± 6 6936 ± 6	88 ± 6
Mésitylène	3534 ± 4	7060 ± 6 6893 ± 6	87 ± 7
CH_3CN	3402 ± 4	6633 ± 30	86 ± 15
CH_3COCH_3	3450 ± 30 3335 ± 10	6691 ± 20 6363 ± 20	104 ± 40 154 ± 20
Dioxanne	3333 ± 6	6335 ± 20	166 ± 15
$(C_2H_5)_2O$	3335 ± 4	6363 ± 20	154 ± 15
$(n\text{-}C_4H_9)_2O$	3333 ± 4	6322 ± 20	172 ± 15

I. 5. 3 - EFFETS ISOTOPIQUES

Selon les analyses vibrationnelles théoriques, pour des vibrateurs X-H et X-D de géométrie et fonction potentielle identiques, on prévoit les mêmes effets des liaisons hydrogène et deutérium (16, 17). Cependant, les données expérimentales mettent en évidence certaines différences entre les vibrateurs X-H et X-D, notamment en ce qui concerne les abaissements relatifs des fréquences de valence ν(XH) et ν(XD) (80, 116). Dans le cas du fluorure d'hydrogène, nous retrouvons l'inégalité $(\Delta\nu/\nu)FH > (\Delta\nu/\nu)FD$ comme le montre la figure 19.

On envisage souvent, pour expliquer ces effets isotopiques, des différences soit dans la géométrie des liaisons X-H...B et X-D...B, soit dans les potentiels d'interaction entre X-H et B et entre X-D et B (54, 164). Nous allons montrer que les variations de l'anharmonicité mécanique, sous l'influence des actions intermoléculaires, dont on ne tient en général pas compte, peuvent expliquer en grande partie ces effets isotopiques.

Rappelons que les fréquences ν et ν^* d'un vibrateur diatomique anharmonique X-H et de son homologue isotopique X-D sont reliées à la fréquence harmonique ω_e et au coefficient d'anharmonicité mécanique $\omega_e x_e$ par (73) :

$$\nu = \omega_e - 2\,\omega_e x_e \qquad (1)$$

et

$$\nu^* = \rho\,\omega_e - 2\,\rho^2\,\omega_e x_e \qquad (2)$$

avec $\rho = \left(\frac{\mu}{\mu^*}\right)^{1/2}$, μ et μ^* étant les masses réduites des vibrateurs X-H et X-D.

Nous pouvons en déduire, par dérivation logarithmique, les expressions suivantes pour les perturbations relatives des fréquences :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu^\circ} = \frac{\Delta\omega_e}{\omega_e^\circ} - \frac{2\,\Delta x_e}{1 - 2\,x_e^\circ} \qquad (3)$$

$$\frac{\Delta \nu^*}{\nu^{*\circ}} = \frac{\Delta w_e}{w_e^\circ} - \frac{2 \rho \Delta x_e}{1 - 2 \rho x_e^\circ} \qquad (4)$$

dans lesquelles l'indice ° se rapporte à l'état gazeux et Δ à la différence entre les valeurs observées à l'état gazeux et à l'état dissous.

Les expressions (3) et (4) permettent de relier la différence entre les perturbations relatives des fréquences ν(XH) et ν(XD) à la variation de l'anharmonicité de l'oscillateur X-H :

$$\left(\frac{\Delta \nu}{\nu^\circ}\right)_{XH} - \left(\frac{\Delta \nu}{\nu^\circ}\right)_{XD} = \left[\frac{2\rho}{1 - 2\rho x_e^\circ} - \frac{2}{1 - 2 x_e^\circ}\right] \Delta x_e \qquad (5)$$

ou encore :

$$\left(\frac{\Delta \nu}{\nu^\circ}\right)_{XH} - \left(\frac{\Delta \nu}{\nu}\right)_{XD} \simeq -2 (1 - \rho) \Delta x_e \qquad (6)$$

Nous avons appliqué la relation (6) à quelques complexes bimoléculaires du fluorure d'hydrogène (ρ = 0, 55) pour lesquels nous avons pu mesurer les fréquences ν_{01}(FH) , ν_{02}(FH) et ν_{01}(FD). Le tableau X montre que cette relation rend compte de l'ordre de grandeur et du signe des différences observées sur les abaissements relatifs des fréquences ν(FH) et ν(FD). Nous avons obtenu des résultats analogues avec les vibrateurs O-H et O-D (ρ = 0,58) des phénols C_6H_6OH et C_6H_5OD (86) (tableau X).

Nous pouvons donc conclure, tout au moins en ce qui concerne le fluorure d'hydrogène et le phénol, que les différences entre $(\Delta \nu/\nu)_{XH}$ et $(\Delta \nu/\nu)_{XD}$ peuvent résulter en grande partie des variations d'anharmonicité, et qu'il n'est pas nécessaire d'envisager une variation du potentiel d'interaction ou de la géométrie de la liaison, quand on passe d'un pont d'hydrogène X-H...B à une liaison du deutérium X-D...B.

TABLEAU X - Abaissements relatifs des fréquences $(\Delta\nu/\nu°)_{OH}$ et $(\Delta\nu/\nu°)_{OD}$ des phénols C_6H_5OH et C_6H_5OD, $(\Delta\nu/\nu°)_{FH}$ et $(\Delta\nu/\nu°)_{FD}$ des fluorures d'hydrogène et de deutérium, et variations d'anharmonicité mécanique.

	Solvant	$(\Delta\nu/\nu°)_{FH}.10^2$	$(\Delta\nu/\nu°)_{FD}.10^2$	$\sigma_{exp.}$	$\sigma_{calc.}$
HF et DF	C_6H_6	5,6 ± 0,2	5,5 ± 0,2	0,1 ± 0,4	0,13 ± 0,3
	CH_3CN	16,4 ± 0,2	15,3 ± 0,2	1,1 ± 0,4	2,2 ± 0,3
	$(C_2H_5)_2O$	18,9 ± 0,2	18,1 ± 0,2	0,8 ± 0,4	3,3 ± 0,3
	Solvant	$(\Delta\nu/\nu°)_{OH}.10^2$	$(\Delta\nu/\nu°)_{OD}.10^2$	$\sigma_{exp.}$	$\sigma_{calc.}$
C_6H_5OH et C_6H_5OD	C_6H_6	2,68 ± 0,2	2,44 ± 0,2	0,24 ± 0,4	0,10 ± 0,3
	CH_3CN	6,9 ± 0,2	6,51 ± 0,2	0,39 ± 0,4	0,06 ± 0,3
	$(CH_3)_2CO$	8,74 ± 0,2	7,66 ± 0,2	1,08 ± 0,4	1,17 ± 0,3
	Dioxanne	8,8 ± 0,2	7,95 ± 0,2	0,85 ± 0,4	1,35 ± 0,3
	$(C_2H_5)_2O$	8,7 ± 0,2	8,03 ± 0,4	0,71 ± 0,4	1,17 ± 0,3
	$(nC_4H_9)_2O$	8,8 ± 0,2	7,95 ± 0,2	0,85 ± 0,4	1,44 ± 0,3

$$\sigma_{exp.} = 10^2 \, (\Delta\nu/\nu°)_{XH} - (\Delta\nu/\nu°)_{XD} \quad ; \quad \sigma_{calc.} = -2(1 - \rho)\Delta x_e.$$

EN RESUME

Nous avons analysé certaines propriétés des fréquences des bandes caractéristiques de la liaison hydrogène F-H..B, afin de les comparer avec les résultats obtenus précédemment, à partir de systèmes à liaison hydrogène plus complexes.

Nous avons retrouvé une bonne corrélation entre les fréquences d'élongation et de libration de HF lors de la formation de liaisons hydrogène.

Nous avons montré que dans le cas des interactions moléculaires faibles, il y a une diminution de l'anharmonicité mécanique du vibrateur X-H, mais que la formation de liaisons hydrogène fortes ou moyennement fortes entraîne une augmentation de cette anharmonicité. Dans le cas simple étudié, ces variations d'anharmonicité doivent bien être associées à la fonction potentielle de l'oscillateur X-H, la molécule de donneur de proton n'ayant aucun autre degré de liberté de vibration.

Nous avons également montré que les variations d'anharmonicité peuvent expliquer en grande partie les effets isotopiques observés sur les abaissements relatifs des fréquences ν(XH) et ν(XD).

DEUXIEME PARTIE

STRUCTURE DES SOLUTIONS IONIQUES DANS LE FLUORURE D'HYDROGENE LIQUIDE

INTRODUCTION

Nous venons de montrer que les mélanges liquides de fluorure d'hydrogène et de diverses bases organiques ne présentent pas d'espèce ionisée en quantité détectable par spectroscopie infrarouge, quand la fraction molaire de l'acide est inférieure à 0,7. On observe seulement des agrégats formés par liaison hydrogène. On peut prévoir qu'il n'en est plus de même lorsque la fraction molaire du fluorure d'hydrogène devient supérieure à 0,7, par suite de la forte conductivité électrique du milieu (141). On sait d'ailleurs que HF liquide est un bon solvant d'espèces ioniques, comme l'attestent les mesures de conductivité (58, 91, 92, 106, 107).

Rappelons que selon la théorie de Brönsted, les bases et les acides moléculaires peuvent donner avec le fluorure d'hydrogène des réactions de transfert de proton :

$$HF + B \rightleftharpoons BH^+ + F^-$$

$$AH + HF \rightleftharpoons FH_2^+ + A^-$$

Rappelons également que le caractère amphotère du fluorure d'hydrogène est mis en évidence par la conductivité électrique de HF liquide (146) qui traduit

l'existence de l'équilibre :

$$2\,HF \rightleftharpoons FH_2^+ + F^-$$

La constante de cet équilibre a été évaluée à $2 \cdot 10^{-12}$, mais sa véritable valeur est certainement encore plus faible, car il est très difficile d'obtenir du fluorure d'hydrogène exempt de toute impureté conductrice.

Nous avons fixé trois objectifs à notre travail :

a) Essayer de préciser l'état de solvatation des ions dans HF liquide, problème qui, comme nous l'avons rappelé, n'a encore été que très peu étudié.

b) Mettre en évidence par spectroscopie infrarouge la présence des bases protonées dans HF liquide, les travaux antérieurs de Katz (1) ayant abouti à une interprétation que nous n'avons pu retenir.

c) Enfin, analyser les répercussions de l'addition d'un acide fort sur le spectre de HF liquide, les ions FH_2^+ ou $(HF)_nH^+$ n'ayant encore jamais été mis en évidence.

CHAPITRE 1

SOLUTIONS DE SELS MINERAUX DANS LE FLUORURE D'HYDROGENE LIQUIDE

INTRODUCTION

En solution dans le fluorure d'hydrogène liquide, de nombreux sels minéraux donnent lieu à des réactions conduisant à la formation de fluorures ; c'est par exemple le cas des nitrates et des sulfates (39, 48, 49, 51). Seuls sont stables dans HF liquide les sels dont l'anion est moins basique que l'ion F^-, base conjuguée du fluorure d'hydrogène (21, 22, 64, 94, 106) : ce sont par exemple les perchlorates, les fluorosulfonates, fluoroborates, fluorophosphates et fluoroantimonates. Aucune étude de ces sels dans HF liquide n'a été faite par spectroscopie infrarouge.

Dans le but de connaître la solvatation de divers anions et cations dans HF liquide, nous avons analysé les spectres d'une série de sels minéraux constitués d'anions de tailles différentes et de cations alcalins ou alcalino-terreux. Nous avons porté particulièrement notre attention sur les fluorures et les sels dont l'anion est moins basique que l'ion F^-.

RESULTATS

Nous avons enregistré, de 4000 à 400 cm^{-1}, les spectres infrarouges des solutions dans HF liquide de divers perchlorates, fluoroborates, fluorophosphates et fluorures de métaux alcalins et alcalino-terreux.

Signalons que dans la plupart des cas, la solubilité de ces sels étant assez faible (22, 94), nous avons dû nous limiter à des solutions relativement diluées dont la concentration est presque toujours inférieure à 1 mole/l.

Les spectres les plus caractéristiques sont présentés dans les figures 20 et 21.

DISCUSSION

Comme dans les autres solvants non aqueux (27, 143), on prévoit que de gros ions ne donnent que des interactions faibles dans le fluorure d'hydrogène. Pour les sels possédant un gros anion, on attend donc essentiellement un effet du cation et inversement, on s'attend à ce que l'influence de l'anion soit prédominante dans le cas des sels possédant un gros cation. Nous analyserons les spectres de nos solutions dans HF liquide en nous basant sur ces critères.

Nous traiterons d'abord le cas des sels possédant un gros anion polyatomique, puis celui des fluorures métalliques.

II. 1. 1 - SOLUTIONS DE SELS POSSEDANT UN GROS ANION POLYATOMIQUE- ABSENCE D'EFFET DE CATION.

Les spectres infrarouges des solutions diluées de divers perchlorates, fluorosulfonates, fluoroborates et fluorophosphates sont présentés sur la figure 20. Nous retrouvons les absorptions du fluorure d'hydrogène liquide et celles de l'anion polyatomique.

Par exemple, dans le cas d'une solution de perchlorate de lithium dans HF liquide (fig. 20 b), se dessine vers 1100 cm^{-1} le massif bien connu des ions ClO_4^- (128, 130) se superposant aux absorptions du fluorure d'hydrogène (125). Le spectre des ions ClO_4^- est pratiquement identique à celui observé pour le perchlorate de lithium à l'état solide (fig. 20 b) : on ne note l'apparition d'aucune bande nouvelle pouvant provenir d'une déformation de la structure de ces ions sous l'influence des interactions moléculaires. D'autre part, l'interaction entre HF et le cation Li^+ ou l'anion ClO_4^- ne provoque aucun modification du spectre infrarouge du fluorure d'hydrogène liquide.

Nous avons obtenu des résultats semblables avec d'autres perchlorates solubles ($NaClO_4$, $Ba(ClO_4)_2$ et $Mg(ClO_4)_2$) ainsi qu'avec divers fluorosulfonates, fluoroborates et fluorophosphates (fig. 20). En aucun cas nous n'avons noté de modification sur le spectre de HF liquide. Il en est de même pour celui de l'anion qui reste pratiquement identique au spectre du sel à l'état solide (7 b, 11, 103, 128, 130, 151).

Donc les gros anions comme BF_4^-, ClO_4^- et PF_6^- ne donnent avec le fluorure d'hydrogène que des interactions faibles qui ne sont pas détectables sur les spectres infrarouges de leurs solutions dans HF liquide. Comme nous l'avons vu, ceci était prévisible, la charge négative étant répartie sur un grand volume. Notons qu'avec l'ion dissymétrique SO_3F^-, un léger effet spectroscopique a pu être détecté sur la fréquence de valence $\nu(SF)$ qui est située à 810 cm^{-1} (fig. 20 e) au lieu de 770 cm^{-1} à l'état solide (151). Ceci semble indiquer que cet ion peut être le siège d'une interaction localisée.

L'absence d'effet de cations, même de ceux de petite taille comme l'ion Li^+ sur le spectre infrarouge de HF liquide, permet également de penser que les interactions entre les cations et le fluorure d'hydrogène sont faibles par rapport aux fortes interactions dues à l'autoassociation de ce dernier. Néanmoins, nous devons noter que la solubilité des sels est généralement faible, de sorte que très peu de molécules de HF sont perturbées. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus récemment en diffusion Raman sur des solutions aqueuses, où aucun effet spectroscopique dû à la solvatation des cations alcalins n'a été détecté (166 b).

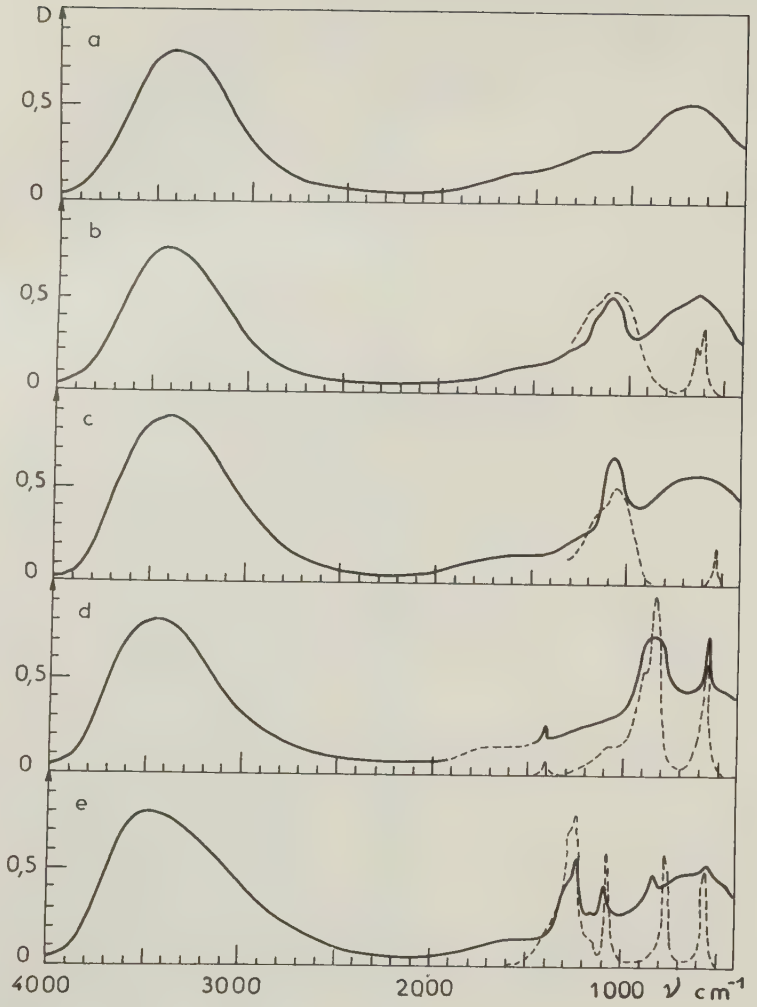


Fig. 20 - Spectres infrarouges de solutions diluées de sels minéraux dans le fluorure d'hydrogène liquide (concentration : environ 1 mole/l).

a : HF liquide ; b : $LiClO_4$/HF ; c : $NaBF_4$/HF ;

d : KPF_6/HF ; e : KSO_3F/HF.

épaisseur : film.

En pointillé : spectres des sels à l'état solide.

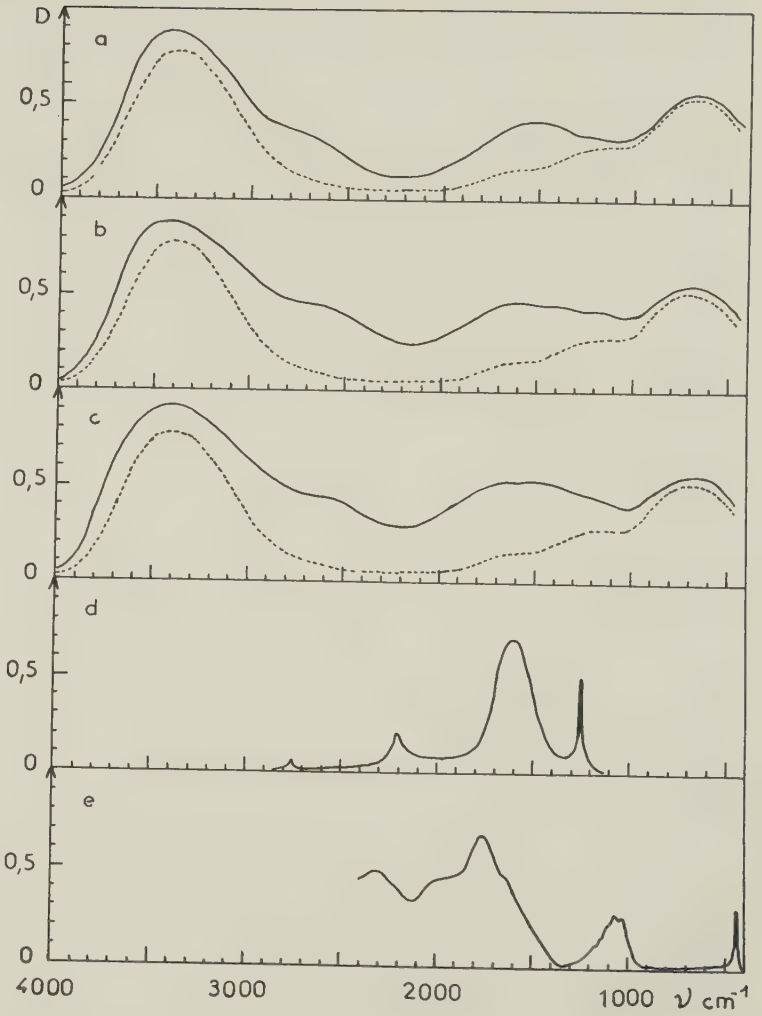


Fig. 21 - Spectres infrarouges de solutions diluées de fluorures métalliques dans le fluorure d'hydrogène liquide (concentration : environ 2 moles/l).

a : LiF/HF ; b : KF/HF ; c : SrF_2/HF ; d : KHF_2 solide ;

e : KH_2F_3 solide (réf. 6).

épaisseur : film.

II.1.2 - SOLUTIONS DE FLUORURES METALLIQUES - SOLVATATION DE L'ION F^-.

L'ion F^- est la base conjuguée du fluorure d'hydrogène ; c'est donc l'ion le plus basique qui puisse être rencontré en solution dans HF liquide. Il correspond à l'ion OH^- en solution aqueuse.

Les spectres infrarouges des solutions de divers fluorures de métaux alcalins et alcalino-terreux dans HF liquide sont représentés sur la figure 21. Ces spectres sont très différents de celui du fluorure d'hydrogène liquide : il apparaît en effet deux nouvelles absorptions très larges vers 2600 et 1500 cm^{-1}. En accord avec ce que nous avons observé dans le cas des autres sels, nous constatons que le changement de la nature du cation n'a aucun effet sur le spectre de ces solutions bien que la concentration soit maintenant généralement plus élevée. Nous pouvons donc conclure que les bandes à 2600 et 1500 cm^{-1} sont dues à la présence des ions F^-. La présence d'absorption indique que ces ions ne sont pas monoatomiques, mais solvatés par des molécules de HF. Comme ces absorptions sont très distinctes de celles bien connues des ions F_2H^- ou $F_3H_2^-$ (6, 102, 132), nous pouvons écarter l'éventualité d'une solvatation de l'ion F^- par une ou deux molécules de fluorure d'hydrogène. Nous en déduisons que les agrégats formés sont du type $(FH)_nF^-$ avec $n > 2$. Les absorptions à 2600 et 1500 cm^{-1}, caractéristiques de liaisons hydrogène fortes, pourraient correspondre au groupement F-H terminal, très fortement lié à l'ion F^- dans les édifices ...F-H...F-H...F^-; la bande à 2600 cm^{-1} serait due essentiellement à la vibration de valence.

EN RESUME

Le spectre infrarouge du fluorure d'hydrogène liquide n'est pas notablement perturbé par les cations métalliques alcalins ou alcalino-terreux, ni par les gros anions ClO_4^-, FSO_3^-, BF_4^- et PF_6^-. Par contre, la présence d'ions F^- entraîne l'apparition de bandes très larges vers 2600 et 1500 cm^{-1} qui indiquent une forte solvatation par liaison hydrogène. Le spectre se différencie beaucoup de celui des ions F_2H^- et $F_3H_2^-$ étudiés par divers auteurs à l'état solide. L'ion F^- est probablement solvaté par de nombreuses molécules de HF et doit être représenté par $(FH)_nF^-$.

CHAPITRE 2

SOLUTIONS DE BASES ORGANIQUES DANS LE FLUORURE D'HYDROGENE LIQUIDE

INTRODUCTION

Comme nous l'avons rappelé, le fluorure d'hydrogène liquide est un solvant ionisant de forte constante diélectrique ($\varepsilon \simeq 85$). La dissolution des bases organiques dans ce composé donne lieu non seulement à la formation des liaisons hydrogène F-H...B que nous avons étudiées (34), mais aussi à des réactions acide-base de Brönsted du type :

$$HF + B \rightleftharpoons BH^+ + F^-$$

Par suite de la très forte acidité de HF, cet équilibre est déplacé vers la droite, même avec des composés que l'on classe parmi les bases faibles en solution aqueuse (92, 107, 141, 149).

Rappelons que l'addition d'acides de Lewis susceptibles d'accepter des ions F^-, comme le trifluorure de bore ou le pentafluorure d'antimoine (58, 91), favorise la formation des espèces protonées BH^+ (15, 75, 76, 104, 119, 120, 126, 127).

Les constantes d'équilibre de quelques réactions acide-base de ce type ainsi que les pK de certaines bases organiques dans HF liquide ont été mesurées (104, 126, 127). Les formes protonées BH^+ ont fait l'objet d'études structurales par résonance magnétique nucléaire (15, 75, 76, 119, 120, 134, 135, 169). En spectroscopie Raman, Hyman signale l'apparition de quelques bandes caractéristiques des ions BH^+ mais ne mentionne pas de modification du spectre du fluorure d'hydrogène (149). A notre connaissance, aucune étude par spectroscopie infrarouge n'a été faite sur ces solutions ioniques de bases organiques dans HF liquide. Comme nous l'avons montré, Katz (1) avait en fait observé les spectres correspondant aux complexes bimoléculaires F-H...B et multimoléculaires ...F-H...F-H...B dans des solutions dont la fraction molaire de fluorure d'hydrogène est inférieure à 0,7.

Nous avons donc entrepris l'étude par spectroscopie infrarouge des solutions diluées de diverses bases organiques dans le fluorure d'hydrogène liquide. Nous avons également examiné ces mélanges en présence d'un acide de Lewis, comme le trifluorure de bore. Dans le but de déterminer la structure de ces solutions, nous analyserons à la fois les perturbations enregistrées sur le spectre de l'acide et sur celui de la base organique .

RESULTATS

Nous avons enregistré de 4000 à 400 cm^{-1} les spectres infrarouges des solutions dans le fluorure d'hydrogène liquide et dans des mélanges de HF et de BF_3 des bases organiques suivantes : benzène et divers méthylbenzènes, nitrométhane, acétonitrile, sulfure de méthyle, acétone, éthers méthylique et éthylique, N, N-diméthylformamide, N, N-diéthylacétamide, diméthylsulfoxyde et hexaméthylphosphoramide. Les fractions molaires en fluorure d'hydrogène des solutions étudiées varient de 0,8 à 0,95. Ces spectres sont représentés sur les figures 22 à 27.

Pour les mélanges binaires (HF, base), nous observons de très

larges absorptions centrées vers 3450, 2500, 1500 et 700 cm^{-1} qui se superposent aux bandes plus fines de la base organiques (fig. 22 et 23). Sur le spectre de la base, nous notons des modifications qui n'étaient pas observées en solutions plus diluées en HF (34).

En mélanges ternaires HF-base-BF_3, nous constatons que les larges absorptions à 2500 et 1500 cm^{-1} disparaissent complètement au profit d'un massif intense situé à 1050 cm^{-1}.

Enfin, nous retrouvons aux mêmes fréquences mais beaucoup plus distinctes, les bandes de la base organique déjà observées en mélanges binaires (fig. 22 et 24).

DISCUSSION

Pour la commodité de l'analyse, nous examinerons tout d'abord les solutions d'amides, N, N-diméthylformamide et N, N-diéthylacétamide. Nous étendrons ensuite cette analyse aux autres solutions.

II.2.1 - SOLUTIONS D'AMIDES

1) Pour les mélanges binaires dont la fraction molaire en HF est de l'ordre de 0,9, nous retrouvons à 3450 et 700 cm^{-1} les larges absorptions caractéristiques du fluorure d'hydrogène liquide (fig. 22 b et d). En outre le spectre de l'amide est fortement perturbé. Les perturbations les plus importantes sont notées dans la région des vibrations de valence ν(CO) vers 1600 cm^{-1}. Il apparaît une nouvelle absorption très intense située entre 1730 et 1680 cm^{-1} nettement distincte de la bande ν(CO) des complexes multimoléculaires qui est observée entre 1600 et 1550 cm^{-1} et de celle de l'amide libre. Cette nouvelle bande est observée à 1730 cm^{-1} dans le cas du N-N diméthylformamide (fig. 22 b) et à 1695 cm^{-1} avec le N-N diéthylacétamide. Nous l'attribuons à l'amide protoné ; des études antérieures ont montré en effet que la protonation des amides secondaires s'effectue sur l'oxygène et non sur l'azote, et que les ions amidium présentent vers 1700 cm^{-1} une bande relativement intense (23, 57, 100) que l'on a attribué à une vibration de squelette mettant

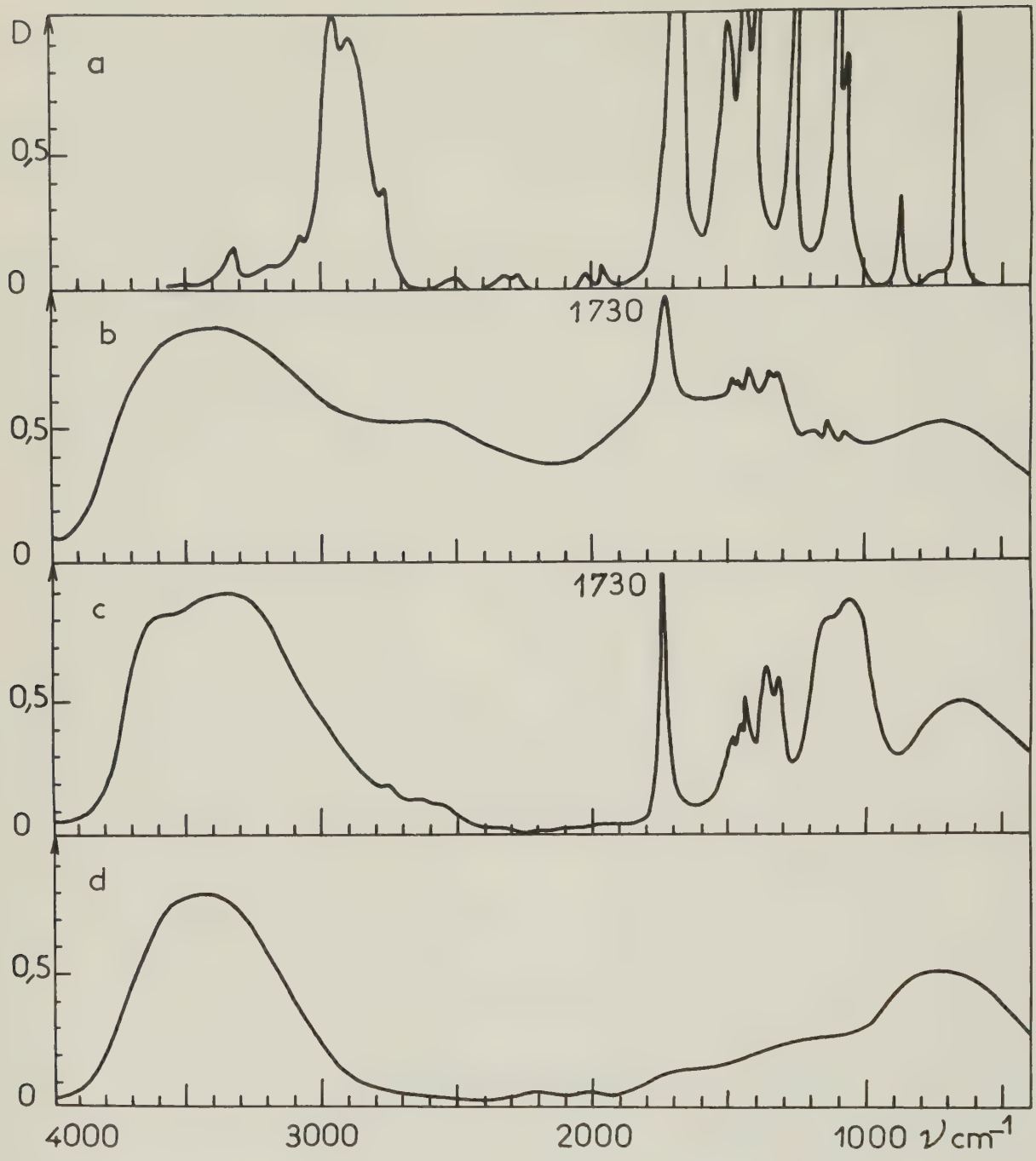


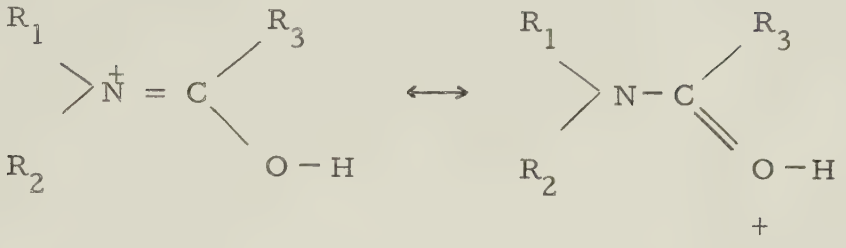
Fig. 22 - Spectres infrarouges de solutions diluées de N-N-diméthylformamide (D. M. F.) dans le fluorure d'hydrogène liquide et dans des mélanges $HF-BF_3$.

a : D. M. F. pur ; b : D. M. F. /HF - fraction molaire : 0,10 ;

c : D. M. F. /HF + BF_3 - fractions molaires : D. M. F. : 0,13, BF_3 : 0,13 ;

d : HF liquide.
épaisseur : film.

principalement en jeu la liaison CN (26, 160) :



Rappelons que, en accord avec notre interprétation, la conductivité élevée des solutions diluées de diverses bases organiques B dans HF liquide suggère qu'il existe dans ces conditions, en concentration appréciable, des ions BH^+ formés par transfert du proton de HF vers la base (141).

Ce transfert de proton s'accompagne nécessairement d'une libération d'anions F^-. Nous pouvons déduire que ces ions sont responsables des larges absorptions vers 2600 et 1500 cm^{-1} (fig. 22 b) semblables à celles déjà observées dans les solutions de fluorures métalliques. Rappelons que nous avions conclu que ces ions sont fortement solvatés sous forme $(FH)_n F^-$, de sorte que la réaction de protonation doit s'écrire :

$$(HF)_{n+1} + B \rightleftarrows BH^+ + (FH)_n F^- .$$

2) Pour confirmer notre interprétation, nous avons additionné à ces mélanges du trifluorure de bore. Le spectre de ces solutions ternaires (fig. 22c) montre bien la disparition des larges absorptions attribuées aux ions F^- solvatés et l'apparition vers 1050 cm^{-1} du massif bien connu des ions BF_4^- (11, 103), conformément à l'équilibre :

$$BF_3 + (FH)_n F^- \rightleftarrows (HF)_n + BF_4^-$$

D'autre part, les bandes correspondant à l'amide protoné se détachent plus nettement sur le spectre (fig. 22 c).

3) Nous constatons que le spectre des espèces $\ldots F\text{-}H\ldots F\text{-}H\ldots F^-$ présente certaines analogies avec celui que nous avons attribué précédemment aux complexes multimoléculaires $\ldots F\text{-}H\ldots F\text{-}H\ldots B$, observés dans des solutions moins concentrées en fluorure d'hydrogène. On note en particulier des absorptions très larges à des fréquences assez voisines.

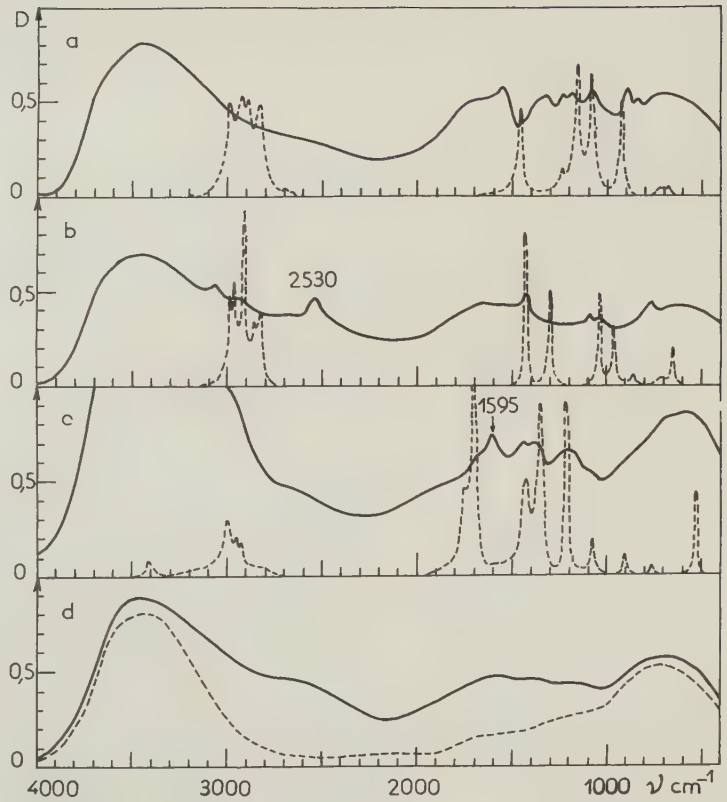


Fig. 23 - Spectres infrarouges de solutions de quelques bases organiques dans le fluorure d'hydrogène liquide.
(fraction molaire de base : 0,10).

a : $(CH_3)_2O$/HF ; b : $(CH_3)_2S$/HF ; c : $(CH_3)_2CO$/HF.

En pointillé : spectre de la base pure à l'état liquide.

d : KF/HF (concentration 2 moles/l).

En pointillé : spectre de HF liquide.

épaisseur : film.

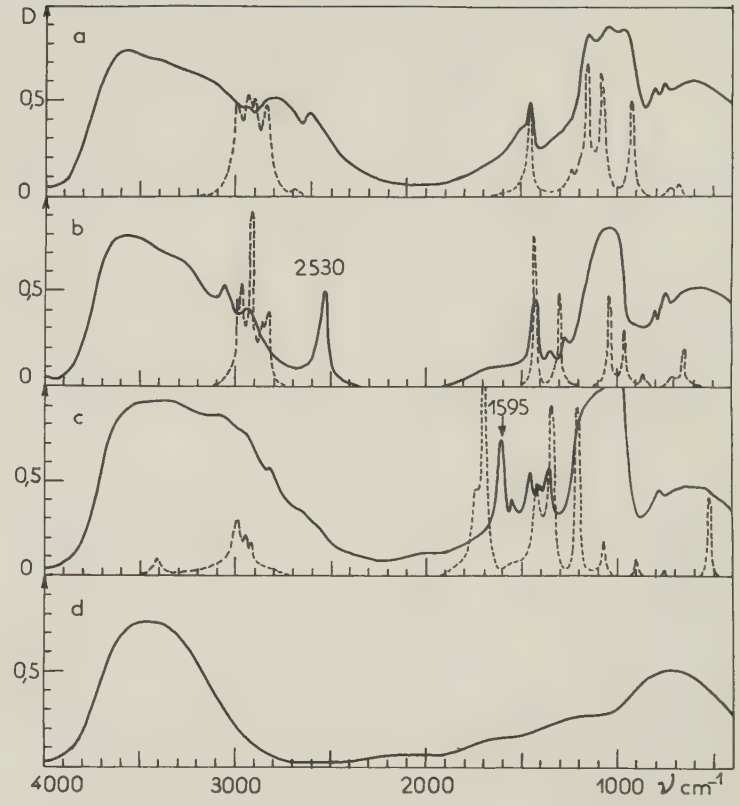


Fig. 24 - Spectres infrarouges de solutions de quelques bases organiques dans des mélanges HF-BF_3.

(fractions molaires de base : 0,10 ; de BF_3 : 0,10).

a : $(CH_3)_2O$/HF + BF_3 ; b : $(CH_3)_2S$/HF + BF_3 ;

c : $(CH_3)_2CO$/HF + BF_3 ; d : HF liquide.

En pointillé : spectre de la base pure à l'état liquide.
épaisseur : film.

Ceci nous conduit à penser que les liaisons hydrogène ...F-H...F^- et ...F-H...B sont de forces voisines. Autrement dit, en milieu fortement concentré en fluorure d'hydrogène, le transfert du proton se traduit par le remplacement d'une liaison hydrogène forte (...F-H...B) par une autre liaison hydrogène forte (...F-H...F^-).

Ces analogies spectrales dans la zone de concentration où s'effectue le transfert de proton, sont la cause des difficultés rencontrées pour caractériser les différentes espèces en solution dans le fluorure d'hydrogène (1). Il apparaît donc que le critère le plus certain pour établir l'existence du transfert de proton est l'apparition du spectre de l'espèce protonée BH^+.

4) Nous avons enfin remarqué que si l'on dissout des mélanges en proportion molaire 10:1 HF- amide dans un solvant polaire comme le dichlorométhane, nous retrouvons le spectre de l'amide protoné. Par contre, pour ces mêmes mélanges en solution dans un solvant non polaire comme le tétrachlorure de carbone, aucune absorption des espèces ioniques n'est observée.

Ces résultats montrent bien que la forte acidité du fluorure d'hydrogène et la forte basicité de l'amide ne suffisent pas à elles seules à provoquer le transfert du proton. Cette dernière réaction ne se produit qu'en milieu fortement polaire ou de haute constante diélectrique.

II.2.2 - SOLUTIONS DE QUELQUES AUTRES BASES ORGANIQUES

Avec d'autres bases relativement fortes, nous retrouvons le phénomène de protonation observé dans le cas des amides. C'est ainsi que les spectres de solutions diluées d'acétonitrile, d'éthers méthylique et éthylique, de sulfure de méthyle, d'acétone, de diméthylsulfoxyde et d'hexaméthylphosphoramide ressemblent fortement à celui des solutions d'amides (fig. 23). En particulier, on y retrouve les larges absorptions vers 2500 et 1500 cm^{-1} caractéristiques des ions $(FH)_nF^-$ (fig. 23 d). De même, en présence de trifluorure de bore, ces absorptions disparaissent complètement au profit du massif à 1050 cm^{-1} caractéristique des ions BF_4^- par suite des deux équilibres :

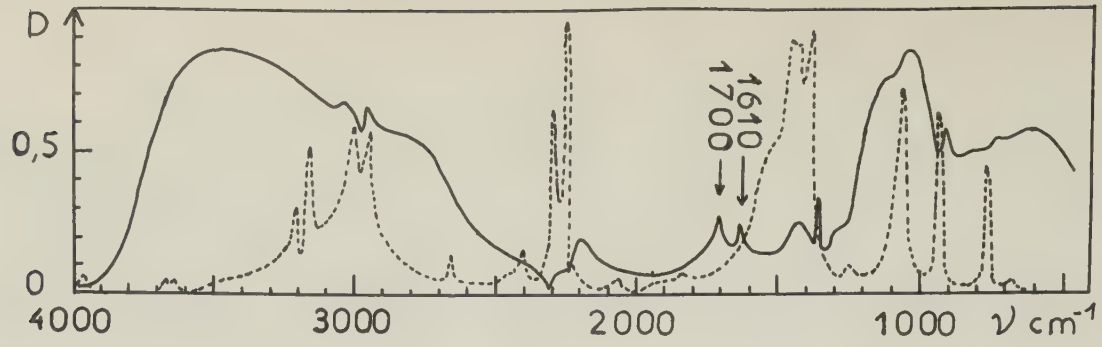


Fig. 25 - Spectre infrarouge d'une solution diluée d'acétonitrile dans un mélange HF-BF_3.

(fraction moalire de CH_3CN : 0,11 ; de BF_3 : 0,11).

En pointillé : spectre de CH_3CN liquide.
épaisseur : film.

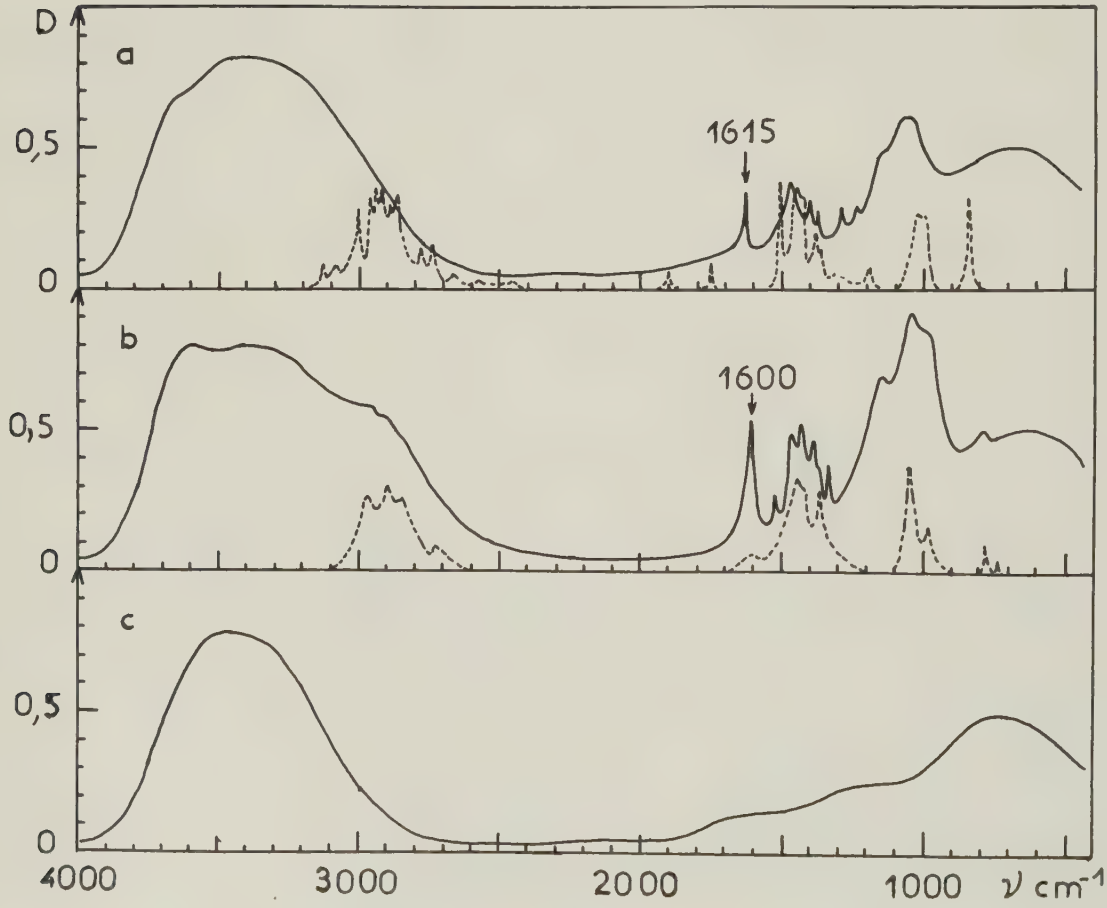


Fig. 26 - Spectres infrarouges des solutions de durène et d'hexaméthylbenzène dans des mélanges HF-BF_3.

a : Durène/HF + BF_3 (fraction molaire de durène : 0,05 ; de BF_3 : 0,05).

b : $C_6(CH_3)_6$/HF + BF_3 (fraction molaire de $C_6(CH_3)_6$: 0,10 ; de BF_3 : 0,10).

c : HF liquide.

épaisseur : film.

En pointillé : spectre du carbure à l'état solide.

$$(HF)_{n+1}\ B \rightleftharpoons BH^+ + (FH)_nF^-$$

$$BF_3 + (FH)_nF^- \rightleftharpoons (HF)_n + BF_4^-$$

En plus, comme dans le cas des solutions d'amides, en étudiant soit les mélanges binaires liquides (base - HF), soit des mélanges ternaires (base - HF - BF_3), nous avons pu mettre directement en évidence les spectres de nombreux cations BH^+. Dans le cadre de notre étude, nous n'analyserons pas ces spectres en détail. Nous présenterons seulement les caractéristiques les plus marquantes.

Dans le cas des solutions diluées de sulfure de méthyle $(CH_3)_2S$ dans HF liquide, il apparaît à 2530 cm^{-1} une fine absorption (fig. 23 b). Si l'on remplace HF par DF, nous retrouvons cette bande fine à 1850 cm^{-1}. Nous attribuons ces absorptions respectivement aux vibrations de valence ν(SH) et ν(SD) des ions $(CH_3)_2SH^+$ et $(CH_3)_2SD^+$.

Avec l'acétone en solution diluée dans HF liquide, une bande nouvelle apparaît à 1595 cm^{-1}, fréquence nettement inférieure à celles des vibrations de valence ν(CO) des complexes multimoléculaires et de l'acétone libre (fig. 23 c). Nous pensons que cette bande correspond à la vibration de valence ν(CO) des ions $(CH_3)_2COH^+$ dans lesquels le caractère de double liaison du groupement CO serait diminué.

Par addition de BF_3, la disparition des massifs correspondant à l'ion $(FH)_nF^-$ laisse apparaître nettement dans le cas du sulfure de méthyle la bande ν(SH) (fig. 24 b). Avec les autres bases oxygénées une absorption persiste entre 2700 et 3000 cm^{-1} en épaule du massif ν(FH) du solvant, (fig. 24 a et c); elle pourrait correspondre à la vibration $\nu(OH^+)$ de ces bases protonées (25, 114). Signalons que ces bandes larges semblent indiquer qu'il existe une interaction forte entre l'espèce BH^+ et les sites accepteurs en présence dans la solution, ce qui n'est probablement par le cas du groupement SH^+ qui présente une bande fine.

Avec l'acétonitrile et en présence de trifluorure de bore, on observe deux nouvelles absorptions à 1700 et 1610 cm^{-1} (fig. 25 b), alors que

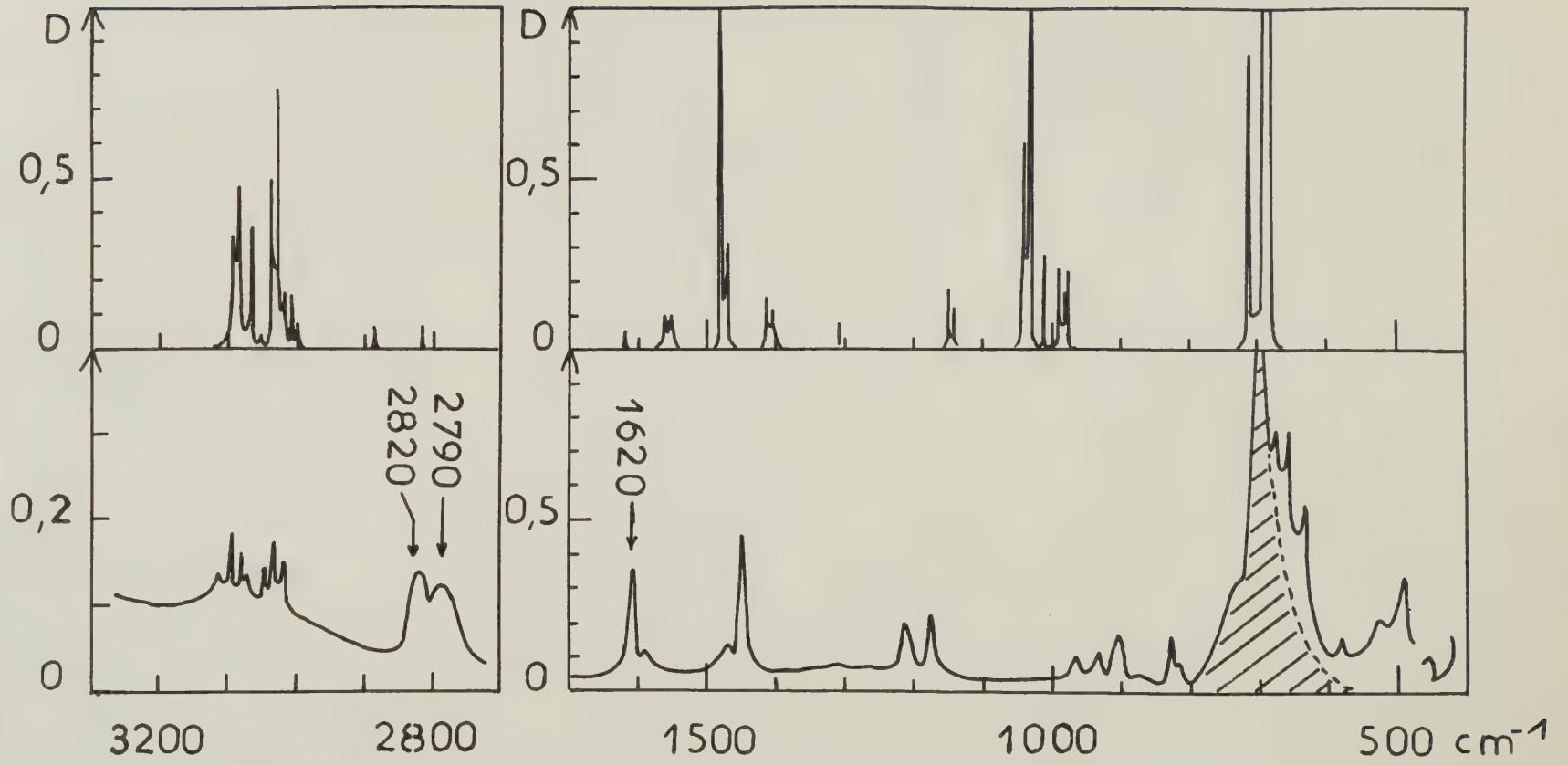
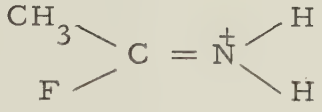


Fig. 27 - Spectres infrarouges du benzène (a) et du sel $C_6H_7^+SbF_6^-$ (b) à l'état solide, à 77°K.

(Les absorptions de l'ion SbF_6^- sont hachurées).

la bande ν(CN) à 2254 cm^{-1} de l'acétonitrile libre a complètement disparu. Il apparaît d'autre part à 1050 cm^{-1} l'absorption caractéristique des ions BF_4^-. La ressemblance entre le spectre de ce mélange et celui du complexe solide CH_3CN, 2 HCl, $SbCl_5$ (2) suggère que nous sommes en présence d'un complexe ionisé du type  , BF_4^-. Les deux bandes à 1700 et 1610 cm^{-1}, observées dans les deux cas, sont attribuables aux vibrations couplées ν(C=N) et $\delta(NH_2^+)$ (2).

Avec les carbures aromatiques, dans le fluorure d'hydrogène liquide et en présence de trifluorure de bore, le spectre du composé moléculaire a complètement disparu. Il apparaît par contre celui correspondant aux espèces protonées (138). Dans le cas des carbures les plus symétriques, comme le durène ou l'hexaméthylbenzène, la protonation entraînant un abaissement de la symétrie, apparaissent des vibrations inactives dans le composé moléculaire, en particulier la bande ν_{8ab} vers 1600 cm^{-1} (fig. 26 a et b).

Dans le cas du benzène, à cause de sa très faible basicité (104, 126, 127), nous n'avons pu observer l'espèce protonée en phase liquide. Par contre, les spectres enregistrés à l'état solide à basse température, en présence d'un mélange équimolaire de HF et SbF_5, présentent les absorptions caractéristiques de l'ion benzénium $C_6H_7^+$ (138). Nous retrouvons, en particulier, à 1620 cm^{-1} (fig. 27 b) la bande ν_{8ab}. D'autre part, nous avons observé les vibrations caractéristiques du groupement CH_2 des ions benzénium, en particulier les vibrations de valence $\nu_a(CH_2)$ et $\nu_s(CH_2)$ respectivement situées à 2820 et 2790 cm^{-1} et nettement distinctes des bandes ν(CH) aromatique vers 3050 cm^{-1} (fig. 27 b). Ces dernières sont légèrement perturbées par rapport au benzène moléculaire (fig. 27 a). Le reste du spectre ressemble à celui du benzène monodeutérié C_6H_5D (6 b), ce qui suggère que l'ion benzénium $C_6H_7^+$ serait de symétrie C_{2v}.

EN RESUME

Nous avons mis en évidence, par spectroscopie infrarouge, dans le fluorure d'hydrogène pur ou dans des mélanges de fluorure d'hydrogène et de trifluorure de bore, la protonation d'un grand nombre de bases organiques B, même très faibles.

Bien que les spectres infrarouges des solutions diluées de bases organiques dans HF liquide présentent certaine analogie avec ceux de mélanges moins riches en fluorure d'hydrogène, nous avons pu identifier le spectre de vibration de l'acide conjugué BH^+ et celui des ions F^- solvatés $(FH)_nF^-$. Ce dernier ressemble beaucoup à celui des complexes multimoléculaires $(FH)_nB$ mais on peut le faire disparaître facilement par addition d'un acide de Lewis comme le trifluorure de bore.

Dans le cadre de cette étude, nous avons pu mettre en évidence certaines vibrations caractéristiques des ions BH^+, en particulier la bande $\nu(SH^+)$ de $(CH_3)_2SH^+$, $\nu(OH^+)$ et $\nu(CO)$ de $(CH_3)_2COH^+$ et $\nu(CH_2)$ de l'ion benzénium.

CHAPITRE 3

SOLUTIONS D'ACIDES DE BRÖNSTED ET DE LEWIS DANS LE FLUORURE D'HYDROGENE LIQUIDE. MISE EN EVIDENCE DES IONS FLUORONIUM

INTRODUCTION

A cause de la forte acidité du fluorure d'hydrogène, on prévoit qu'un nombre limité de solutés puisse jouer le rôle de donneur de proton dans le fluorure d'hydrogène liquide :

$$AH + HF \rightleftharpoons FH_2^+ + A^-$$

Rappelons que de nombreux acides protoniques donnent lieu dans ce solvant à des réactions secondaires (39, 48, 49, 51). Seuls des acides très forts, comme les acides perchlorique et fluorosulfonique, seraient capables de déplacer cet équilibre vers la droite (21, 59, 64, 92, 107).

Signalons également que des acides de Lewis, comme le trifluorure de bore ou le pentafluorure d'antimoine, sont capables d'accepter les ions F^- pour libérer un proton (58, 91) :

$$SbF_5 + 2HF \rightleftharpoons FH_2^+ + SbF_6^- .$$

Certaines de ces solutions d'acides ont été étudiées par conductivité électrique (58, 91). Toutefois l'état de solvation de l'ion H^+ n'est pas connu. On peut postuler l'existence d'ions FH_2^+ ou de chaîne $(FH)_nH^+$ (64), mais aucune technique ne les a encore mis en évidence.

Dans le but de caractériser les espèces protonées du fluorure d'hydrogène, nous avons entrepris l'étude de ces solutions par spectroscopie infrarouge.

RESULTATS

Les spectres infrarouges des solutions dans HF liquide des acides SO_2, SO_3, BF_3, CF_3COOH et HSO_3F ont été enregistrés. On peut distinguer une première série d'acides comme SO_2 et CF_3COOH avec lesquels on n'observe pas de perturbation notable sur leur spectre ni sur celui du fluorure d'hydrogène. Les autres acides, par contre, provoquent des modifications spectrales importantes.

DISCUSSION

II. 3. 1 - SOLUTIONS D'ACIDES FAIBLES DANS LE FLUORURE D'HYDROGENE LIQUIDE

Avec les solutions d'anhydride sulfureux, nous observons pratiquement la superposition du spectre de ce composé pur et de celui du fluorure d'hydrogène liquide (fig. 28 b). Les légers déplacements des fréquences de SO_2 résultent probablement d'une faible interaction, du type "complexe de contact" ; signalons en effet que de tels complexes ont été mis en évidence dans des solutions diluées de HF dans SO_2 liquide (18, 125). Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour les solutions de SO_2 dans l'eau (63) pour lesquelles on ne détecte aucune absorption correspondant à une espèce ionisée.

De même, avec les solutions d'acide trifluoroacétique dans HF liquide (fig. 28 c), on retrouve, se superposant aux absorptions du fluorure d'hydrogène, le spectre de l'acide CF_3COOH moléculaire. On ne détecte donc par spectroscopie infrarouge, aucune espèce ionisée. Signalons toutefois que les mesures de conductivité électrique mettent en évidence une très faible ionisation (141).

Le comportement de ces acides, relativement neutres vis-à-vis du fluorure d'hydrogène et qui sont néanmoins miscibles avec ce composé en toute proportion, est à rapprocher de celui des bases faibles comme le nitrométhane ou le nitrobenzène. Ils peuvent donc être utilisés comme diluants "neutres" du fluorure d'hydrogène.

II. 3. 2 - SOLUTIONS D'ACIDES MOYENS DANS LE FLUORURE D'HYDROGENE LIQUIDE - MISE EN EVIDENCE DE LA PROTONATION DE HF.

A - Acide fluorosulfonique

Les spectres infrarouges de l'acide fluorosulfonique et de ses solutions diluées dans HF liquide, que nous avons enregistrés, sont représentés sur la figure 29.

Pour ces solutions, nous retrouvons tout d'abord, se superposant au spectre du fluorure d'hydrogène liquide, les bandes à 1440, 1230, 960, 835 et 550 cm^{-1} (fig. 29) correspondant à l'acide fluorosulfonique (148).

On observe en outre vers 1300, 1080 et 560 cm^{-1} de nouvelles absorptions que nous faisons correspondre à l'ion FSO_3^-, le spectre de cet ion à l'état solide étant bien connu (56, 151). Signalons que les bandes de cet ion vers 1230 et 810 cm^{-1} (56, 151) sont masqués sur nos spectres par les bandes intenses à 1230 et 835 cm^{-1} de l'acide HSO_3F. Comme on pouvait le prévoir, l'intensité relative des bandes des ions FSO_3^- par rapport à celles de l'acide fluorosulfonique moléculaire augmente lorsque la concentration de HSO_3F diminue (fig. 29).

Ces résultats montrent donc que l'acide fluorosulfonique dans le fluorure d'hydrogène liquide se comporte comme un acide moyen, la réaction pouvant s'écrire :

$$HSO_3F + HF \rightleftharpoons FH_2^+ + FSO_3^-$$

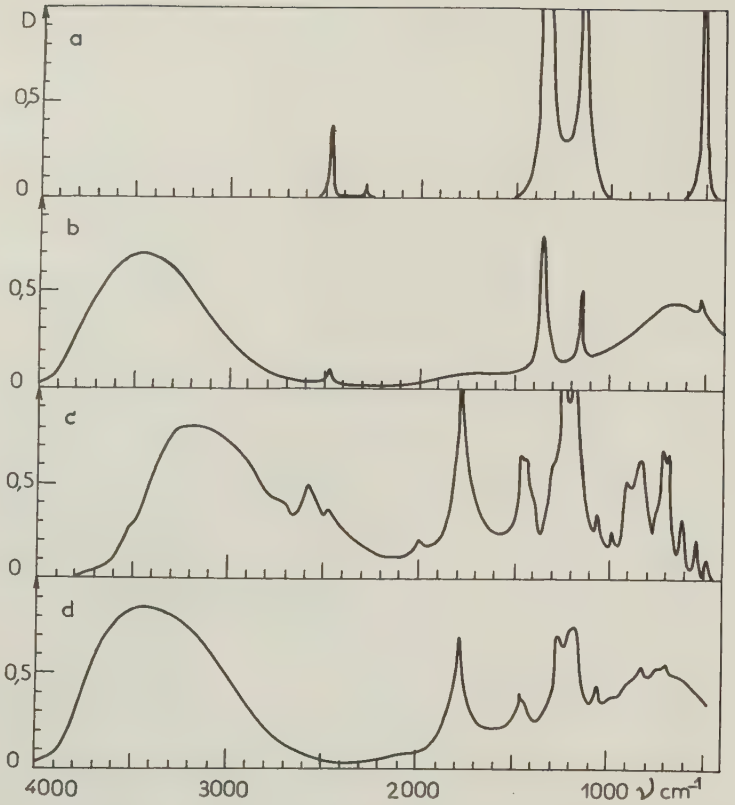


Fig. 28 - Spectres infrarouges des solutions diluées dans le fluorure d'hydrogène liquide d'anhydride sulfureux et d'acide trifluoro-acétique (fraction molaire : 0,10).

a : SO_2 liquide sous pression ; b : SO_2/HF ;

c : CF_3COOH liquide ; d : CF_3COOH/HF.

épaisseur : film.

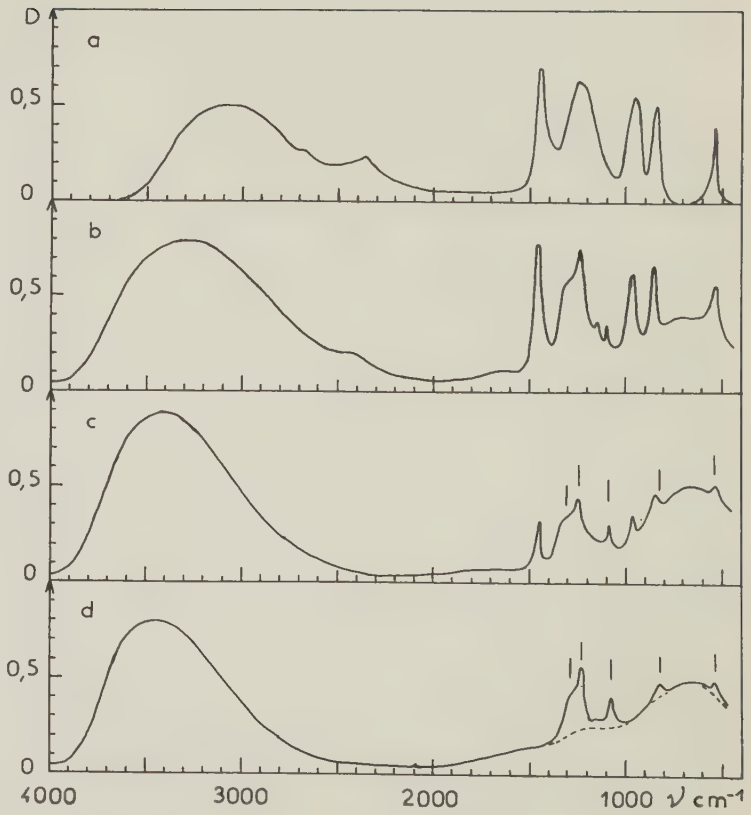


Fig. 29 - Spectres infrarouges de solutions d'acide fluorosulfonique et du fluorosulfonate de potassium dans le fluorure d'hydrogène liquide.

Fraction molaire de HSO_3F :

a : 1 ; b : 0,2 ; c : 0,05.

d : KSO_3F/HF (1 mole/l).

épaisseur : film.

Les ions FH_2^+ ou $(HF)_nH^+$, produits sans doute en faible quantité, sont indiscernables du massif important des absorptions ν(FH) de HF liquide (fig. 29).

B - Anhydride sulfurique

Nous avons enregistré les spectres des solutions à différentes concentrations de SO_3 dans HF liquide.

Nous constatons que le mélange équimoléculaire SO_3-HF présente un spectre identique à celui de l'acide fluorosulfonique (148).

Pour les solutions de SO_3 dans HF liquide, on observe les absorptions caractéristiques de l'acide HSO_3F et de l'ion FSO_3^- (56, 151).

Ces résultats nous permettent de ramener le problème des solutions diluées de SO_3 dans HF liquide à celui des solutions d'acide fluorosulfonique.

C - Trifluorure de bore

La figure 30 représente les spectres infrarouges de solutions diluées de trifluorure de bore BF_3 dans le fluorure d'hydrogène liquide. Nous évaluons la fraction molaire de BF_3 entre 0,1 et 0,2. Signalons néanmoins qu'à température ordinaire, la tension de vapeur de ces solutions de BF_3 dans HF est de l'ordre de 50 atmosphères (105) de sorte qu'il est très difficile de connaître la composition exacte de la phase liquide.

Les solutions très diluées de BF_3 dans HF liquide ne présentent pas d'absorption correspondant à BF_3. Par contre, il apparaît (fig. 30 a) le massif bien connu des ions BF_4^- à 1050 cm^{-1} (11, 103). Ce fait met donc bien en évidence les propriétés acides relativement fortes du trifluorure de bore dans le fluorure d'hydrogène. Lorsque la concentration en BF_3 augmente (fig. 30 b) nous notons une exaltation de l'intensité du massif à 1050 cm^{-1} et l'apparition des absorptions caractéristiques des deux espèces isotopiques $^{10}BF_3$ et $^{11}BF_3$ du trifluorure de bore en excès, 1480, 1435, 1340 et 660 cm^{-1}, (réf. 131, 159).

Il apparaît en outre une absorption large vers 3000 cm^{-1}. Elle doit correspondre au fluorure d'hydrogène protoné. On peut l'attribuer soit à l'ion FH_2^+ soit plus probablement à $(HF)_nH^+$; la grande largeur de l'absorption suggère l'existence de liaisons hydrogène :

$$BF_3 + (HF)_n \rightleftharpoons (HF)_{n-1}H^+ + BF_4^-$$

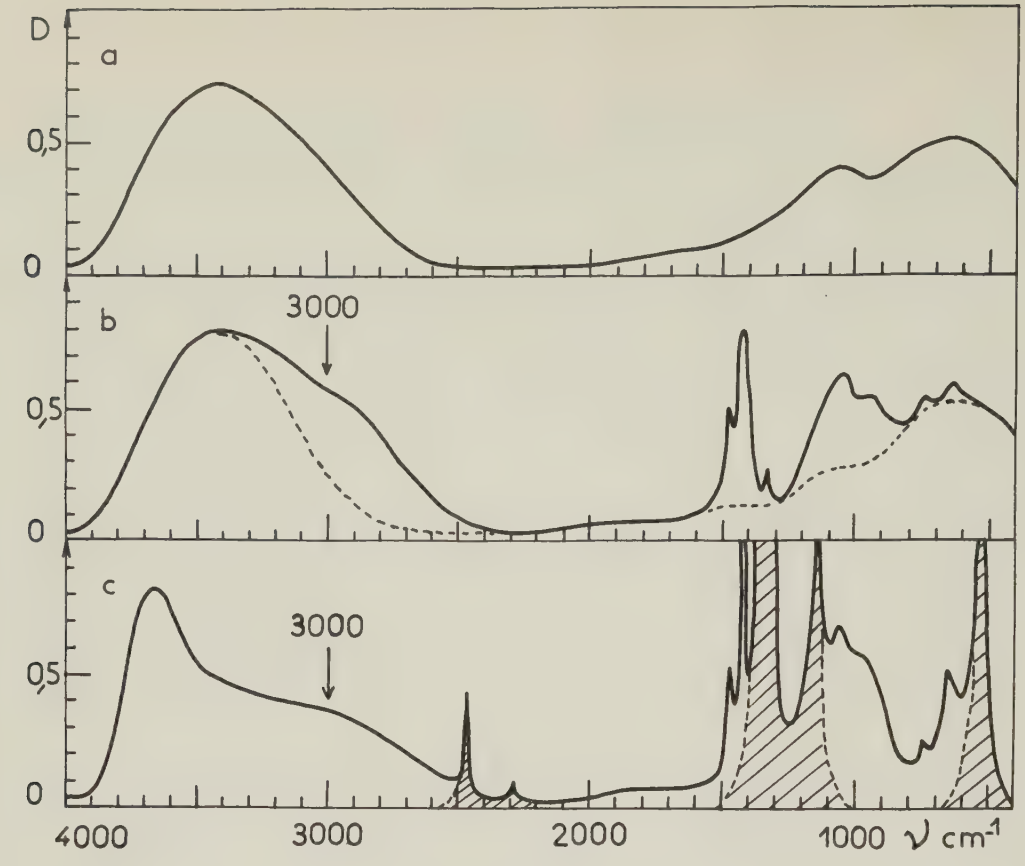


Fig. 30 - Spectres infrarouges de mélanges HF-BF_3 liquide (a et b) et HF-BF_3-SO_2 liquide (c).

Fractions molaires - a : BF_3 : 0,05 ; b : BF_3 : 0,2 (pression de l'ordre de 50 atmosphères) ; c : HF : 0,2 ; BF_3 : 0,1.
épaisseur : film.

Les absorptions de SO_2 liquide sont hachurées.

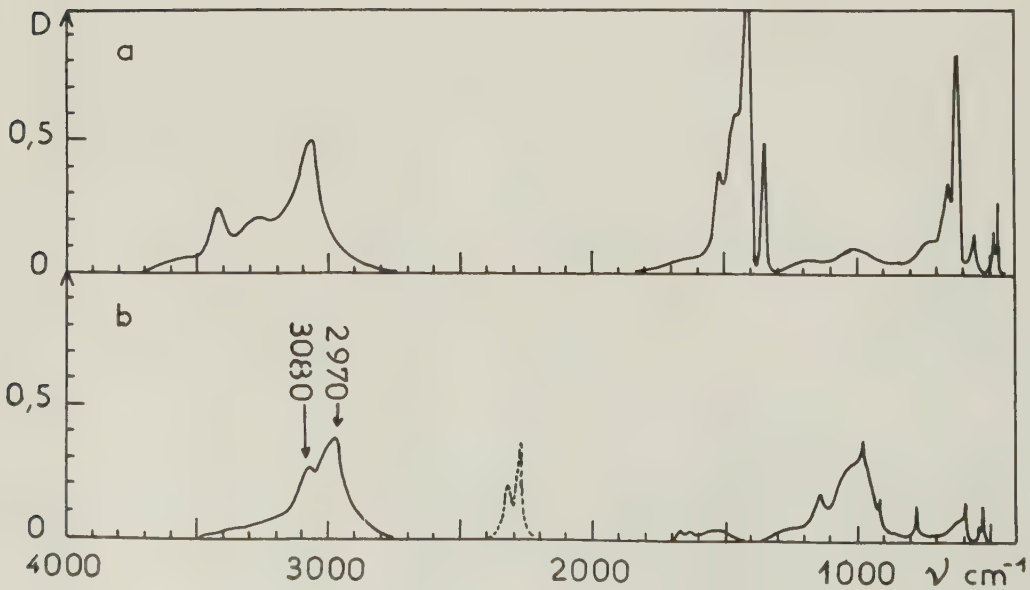


Fig. 31 - Spectres infrarouges du mélange HF-BF_3 en proportion 2:1, piégé à l'état solide à la température de l'azote liquide (a) et après réchauffement à environ -110°C (b).

(En pointillé : spectre de l'ion FD_2^+).

Pour mieux distinguer l'absorption nouvelle vers 3000 cm^{-1} du massif ν(FH) de HF liquide, nous avons procédé à un effet de dilution. Nos résultats rapportés plus haut ont montré que l'anhydride sulfureux se comporte comme un solvant relativement "neutre" vis-à-vis du fluorure d'hydrogène. Le spectre des mélanges HF-BF_3 dans SO_2 liquide présentent les absorptions observées précédemment en solutions binaires, mais, en outre, grâce à la disparition progressive des absorptions dues à HF multimères, la bande caractérisant la présence d'ions H^+ solvatésest beaucoup plus apparente vers 3000 cm^{-1} (fig. 30 c). Ces résultats confirment donc l'équilibre que nous proposons.

II. 3. 3 - MISE EN EVIDENCE DE L'ION FLUORONIUM FH_2^+ A L'ETAT SOLIDE

Afin de préciser la nature exacte de l'ion H^+ dans le fluorure d'hydrogène liquide, nous avons essayé d'étudier à l'état solide le spectre de l'ion FH_2^+. Signalons que cet ion dont l'existence a été depuis longtemps soupçonnée (68) n'a encore jamais été mis en évidence. Comme nous venons de le voir, le système HF-BF_3 semble être un cas favorable à l'obtention de cet ion.

Dans l'espoir d'obtenir le "sel" $FH_2^+BF_4^-$ seul, sans autre substance, nous avons étudié le spectre de vibration de mélange de HF et BF_3 à basses températures.

La figure 31 a représente le spectre du fluorure d'hydrogène et du trifluorure de bore "piégés" successivement en films minces dans une proportion voisine de 2:1 sur une fenêtre refroidie à 77°K. Ce spectre correspond à la superposition de ceux de HF et de BF_3 cristallisés (108, 131); donc, dans ces conditions, aucune réaction ou interaction entre ces deux composés n'a lieu.

Par recuit, nous observons une nette évolution du spectre avec l'apparition des bandes nouvelles. Le réchauffement jusqu'à 150°K fait disparaître complètement les bandes correspondant aux espèces initiales HF et BF_3. On observe alors le spectre de l'ion BF_4^-, caractérisé par un large

massif vers 1000 cm^{-1} et des bandes fines à 775 et 520 cm^{-1} (11, 103)(fig. 31 b). Signalons que la bande à 775 cm^{-1} est normalement inactive en infrarouge. Sa présence dans le spectre suggère qu'il y aurait une légère déformation du tétraèdre BF_4^-.

Ce fait montre d'ores et déjà qu'il y a un transfert d'ions F^- du fluorure d'hydrogène vers BF_3. La figure 31 b montre en outre deux nouvelles bandes à 3080 et à 2970 cm^{-1} ; ces absorptions ont des fréquences nettement distinctes de celles du fluorure d'hydrogène cristallisé. Nous les attribuons à la molécule de fluorure d'hydrogène protonée.

Le fait que tout le fluorure d'hydrogène moléculaire a disparu et que les bandes observées sont relativement fines, suggère que l'espèce ionisée n'est pas engagée dans des ponts d'hydrogène. Nous l'écrirons donc avec la formule FH_2^+. C'est l'ion hydrofluoronium. En outre, la présence de deux bandes de valence ν(FH) indique que cet ion est angulaire, la bande de haute fréquence correspondrait à la vibration de valence antisymétrique ν_3 et celle de basse fréquence à la vibration de valence symétrique ν_1. On sait en effet que si l'ion était linéaire, il devrait présenter seulement une seule vibration de valence en infrarouge.

Ainsi, nous pensons avoir mis en évidence pour la première fois l'ion fluoronium FH_2^+.

L'ion FD_2^+

Pour confirmer l'existence de cet ion FH_2^+, nous avons tenté de produire l'ion deutériofluoronium FD_2^+ avec un mélange de DF et BF_3 réalisé dans les mêmes conditions. On observe bien l'apparition à 2320 et 2262 cm^{-1} de deux bandes nouvelles que nous faisons correspondre à l'ion FD_2^+ , la première à la vibration de valence antisymétrique et la seconde à la vibration de valence symétrique.

Ces résultats appellent cependant quelques remarques :

1) Signalons que dans le massif des vibrations de valence FD observé, doit intervenir une absorption de fréquence intermédiaire due à la vibration ν(FD) des ions mixtes FHD^+ qui provient du fluorure d'hydrogène (léger) que nous n'arrivons pas encore à éliminer.

2) Notons enfin que si nous sommes quasi-certains des vibrations de valence dues aux ions fluoronium FH_2^+ et FD_2^+, nous ne sommes pas encore en mesure d'attribuer leur fréquence de déformation symétrique ν_2. Si l'on observe en effet vers 1530 cm^{-1} une faible absorption qui pourrait correspondre à la vibration de déformation $\nu_2(FH_2)$, (fig. 31 b) son homologue $\nu_2(FD_2)$, attendue vers 1100 cm^{-1}, n'est pas visible, car elle est masquée par le massif des ions BF_4^-. Nous gardons donc encore des réserves en ce qui concerne les fréquences de déformation de ces ions.

Néanmoins un calcul approché du champ de force de valence de cet ion FH_2^+ nous permet d'évaluer la constante de force de valence F-H à $5,14 \cdot 10^5$ dyne. cm^{-1}.

3) Ces résultats méritent d'être comparés à ceux des mélanges en phase liquide. Le fait que nous retrouvons vers 3000 cm^{-1} des bandes fines pour l'ion FH_2^+ solide, confirme qu'en solution, l'absorption large correspond bien à cet ion fortement solvaté. Il semble donc probable d'envisager, dans ces solutions, l'existence de chaînes $(FH)_nH^+$.

EN RESUME

Nous avons analysé les spectres infrarouges des solutions de quelques acides de Brönsted et de Lewis dans le fluorure d'hydrogène.

Nous avons montré que l'anhydride sulfureux et l'acide trifluoroacétique, en présence de fluorure d'hydrogène, ne donnent pas d'ionisation détectable par spectroscopie infrarouge, et peuvent être utilisés comme "diluants neutres" du fluorure d'hydrogène.

Avec les solutions d'acides plus forts, comme l'acide fluorosulfonique ou le trifluorure de bore, nous avons pu mettre en évidence, pour la première fois, la protonation du fluorure d'hydrogène ; nous avons identifié l'espèce protonée comme étant sous la forme $(HF)_nH^+$.

L'ion fluoronium FH_2^+ existe néanmoins ; nous l'avons observé en piégeant à basse température, à l'état solide, un mélange BF_3-2HF. Les spectres infrarouges de cet ion et de son homologue deutérié FD_2^+ montrent qu'il a une structure angulaire.

CONCLUSION

L'objet de ce travail a été l'étude par spectroscopie infrarouge des interactions du fluorure d'hydrogène avec divers composés moléculaires et ioniques.

Nous avons tout d'abord examiné les spectres à l'état gazeux du fluorure d'hydrogène et du fluorure de deutérium purs et en présence de diverses bases organiques. Nous avons étudié ensuite les mêmes mélanges en phase liquide. Nous avons enfin analysé les spectres des solutions ioniques dans le fluorure d'hydrogène.

L'analyse du spectre infrarouge à différentes pressions et températures des fluorures d'hydrogène et de deutérium et de leurs mélanges à l'état gazeux nous a permis de montrer que les dimères sont probablement ouverts, les tétramères en chaîne ouverte et les hexamères cycliques.

En présence de bases organiques à l'état gazeux, nous avons mis en évidence l'existence de complexes bimoléculaires F-H...B et multimoléculaires ...F-H...F-H...B. Les premiers sont caractérisés par une absorption de valence ν(FH)B vers 3400 cm^{-1} et une libration δ(FH)B

vers 700 cm^{-1} ; ces fréquences varient selon la nature de la base. Quant aux complexes multimoléculaires, ils se manifestent d'une part par deux absorptions ν(FH)F et δ(FH)F peu sensibles à la nature de la base et d'autre part par la bande ν(FH)B très large et dont la fréquence est toujours inférieure à celle du complexe bimoléculaire correspondant. Le complexe 1:1 formé entre le fluorure d'hydrogène et l'acétonitrile présente exceptionnellement une bande δ(FH) avec une structure fine de vibration-rotation. Nous avons montré que cette structure est compatible avec un complexe CH_3CN-HF de symétrie C_{3v} dont la durée de vie est supérieure à 10^{-11} seconde.

En phase liquide, nous ne détectons pour les mêmes mélanges aucune absorption attribuable à une espèce ionique quand la fraction molaire d'acide est inférieure à 0,7. Nous retrouvons, par contre, des bandes caractéristiques des complexes moléculaires déjà observés à l'état gazeux. Leurs fréquences de valence sont néanmoins plus basses, ce qui suggère un renforcement des liaisons hydrogène.

Nous avons montré en outre que dans les complexes F-H...B, l'atome de fluor est plus basique que dans la molécule de HF libre. Ce transfert de basicité facilite la formation de chaîne ...F-H...F-H...B. Corrélativement un transfert d'acidité dans ces liaisons hydrogène explique que la liaison F-H...B est plus forte dans un complexe multimoléculaire que dans un complexe bimoléculaire.

Dans la deuxième partie, consacrée à l'étude des solutions ioniques dans le fluorure d'hydrogène liquide, nous avons constaté que le spectre infrarouge de ce solvant n'est pas notablement perturbé par des cations métalliques alcalins et alcalino-terreux, ni par des gros anions comme ClO_4^-, FSO_3^-, BF_4^- et PF_6^-. Par contre, nous avons montré que les ions F^- sont fortement solvatés par liaison hydrogène, probablement sous la forme $(FH)_nF^-$.

D'autre part, l'analyse des spectres des solutions diluées de bases organiques dans le fluorure d'hydrogène liquide permet de mettre en évidence la protonation de ces bases avec formation des ions BH^+ et $(FH)_nF^-$. Nous avons observé certaines vibrations caractéristiques de ces ions BH^+, en particulier les vibrations de valence ν(SH) de $(CH_3)_2SH^+$, ν(OH) et ν(CO) de $(CH_3)_2COH^+$ et $\nu(CH_2)$ de l'ion benzénium. L'addition de trifluoru-

re de bore fait disparaître les absorptions des ions F^- solvatés, tandis que les bandes des espèces BH^+ se détachent plus nettement sur les spectres.

Enfin, nous avons montré que l'anhydride sulfureux et l'acide trifluoroacétique en solution dans le fluorure d'hydrogène liquide ne donnent pas d'ionisation détectable par spectroscopie infrarouge. L'addition d'acides plus forts, comme l'acide fluorosulfonique ou le trifluorure de bore, entraîne par contre des modifications du spectre du fluorure d'hydrogène liquide qui traduisent bien la protonation de ce composé. L'espèce protonée en solution est identifiée comme étant $(HF)_nH^+$. L'ion fluoronium FH_2^+ existe néanmoins : nous avons pu l'observer à basse température à l'état solide ; son spectre montre qu'il a une structure angulaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

COMPOSES

Le fluorure d'hydrogène est préparé par décomposition thermique du bifluorure de potassium KHF_2 préalablement desséché (107). Le fluorure de deutérium est produit par la même méthode à partir de KDF_2, lui-même obtenu par échange isotopique de l'eau lourde avec KHF_2.

Les solvants non polaires et les bases organiques sont des produits commerciaux redistillés quand cela était nécessaire et desséchés ensuite sur tamis moléculaires à 4 Å.

Le fluorosulfonate de potassium est préparé par action de l'acide fluorosulfonique sur le chlorure de potassium, puis évaporation de l'acide en excès par chauffage sous vide. Les autres sels minéraux utilisés sont des produits commerciaux, desséchés à l'étuve ou par chauffage sous vide, puis manipulés en boîte sèche.

Le trifluorure de bore et l'anhydride sulfureux (Matheson) et l'acide fluorosulfonique (Allied Chemical Co) sont utilisés tels quels. L'anhydride sulfurique et le pentafluorure d'antimoine sont également des produits commerciaux, redistillés sous vide avant chaque usage.

CUVES UTILISEES

Pour enregistrer les spectres de gaz, nous disposons de deux cuves cylindriques de 6 cm de diamètre ; l'une, de 5 cm de long est en nickel, et l'autre, de 25 cm,est en Monel. Selon les régions spectrales, les fenêtres utilisées sont en chlorure d'argent ou en polyéthylène, matériaux

qui résistent bien au fluorure d'hydrogène. Ces cuves comportent chacune un appendice de piégeage en cuivre. Les longueurs des cuves peuvent être portées à 10 et 20 cm, grâce à un système de miroirs externes adapté au spectromètre, permettant un double passage du faisceau de mesure à travers la cuve.

Pour l'étude des mélanges en phase liquide, nous avons utilisé des cuves d'absorption à épaisseur fixe, pouvant supporter des pressions de l'ordre de 50 atmosphères, et comportant un appendice de piégeage (27). Ces cellules, en nickel, sont montées avec des fenêtres en chlorure d'argent, épaisses de 8 mm. Nous disposons d'un jeu de cuves permettant de travailler sous des épaisseurs allant de 10 cm au film mince ($< 10\ \mu$). Quelques solutions sont étudiées à l'aide d'une cuve à épaisseur variable (de 0 à 3 mm), pouvant supporter une pression maximale de 2 atmosphères, l'étanchéité étant seulement assurée par un diaphragme souple en téflon (1, 92).

Les spectres à basses températures sont obtenus par "piégeage" des composés gazeux sur une face en chlorure d'argent refroidie. Cette face est fixée à l'intérieur d'un cryostat constitué d'une double enveloppe en acier inoxydable dans lequel on fait le vide. Le refroidissement est assuré par l'azote liquide et le contrôle de température par un thermocouple inséré dans la face elle-même.

PREPARATION DES MELANGES

Le dispositif de remplissage des cuves, dans lequel on fait le vide, est en cuivre avec des robinets en Monel. Il comprend un four permettant de préparer HF gazeux, un réservoir de 4 litres où il est emmagasiné et une rampe d'utilisation comportant un manomètre à mercure avec un tube en téflon. Le solvant ou le composé à dissoudre est préalablement placé dans le piège de la cuve ; celle-ci est alors reliée à la rampe à vide, et le solvant ou le soluté gelé à la température de l'azote liquide. La cellule est ensuite évacuée pour permettre le piégeage d'une quantité connue de fluorure d'hydrogène gazeux. La cellule est alors isolée de la rampe par son robinet, et le mélange est effectué après réchauffement par agitation de la cellule.

Un procédé analogue est utilisé lorsque le solvant ou le soluté est gazeux à température ordinaire ; après réchauffement, on obtient alors le mélange liquide sous pression. Les mélanges gazeux sont également préparés par ce processus ; on doit cependant s'assurer qu'il n'y a pas de condensation sur les fenêtres de la cuve à gaz.

SPECTROMETRES

Nos spectres ont été enregistrés sur des spectromètres Perkin-Elmer modèle 521 (de 4000 à 400 cm^{-1}) et 225 (de 5000 à 200 cm^{-1}). Les vibrations harmoniques ont été observées sur un spectromètre Leitz muni d'un réseau de 300 traits/mm miroitant à 2 μ.

La précision de nos mesures des fréquences varie de 2 à 30 cm^{-1} selon la largeur des bandes.

BIBLIOGRAPHIE

1 - R. M. ADAMS et J. J. KATZ, J. Mol. Spectry., 1957, 1, 306.

2 - E. ALLENSTEIN et A. SCHMIDT, Spectrochim. Acta, 1964, 20, 1451.

3 - J. ARNOLD, J. E. BERTIE et D. J. MILLEN, Proc. Chem. Soc., 1961, 121.

4 - J. ARNOLD et DJ. MILLEN, J. chem. Soc., 1965, 503 et 510.

5 - M. ATOJI et W. N. LIPSCOMB, Acta Cryst., 1956, 7, 173.

6 - A. AZMAN, A. OCVIRK, D. HADZI, P. A. GIGUERE et M. SCHNEIDER, Canad. J. Chem., 1967, 45, 1347.

6b - C. BAILEY, R. R. GORDON, J. B. HALE, N. HERZFELD, C. K. INGOLD et H. G. POOLE, J. chem. Soc., 1946, 299.

7 - S. M. BAUER, J. Y. BEACH et J. M. SIMONS, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 19.

7b - G. M. BEGUN et A. C. RUTENBERG, Inorg. Chem., 1967, 6, 2212.

8 - L. P. BELOZERSKAYA et D. N. SHCHEPKIN, Opt. Specktrosk. Akad. Nauk. S. S. S. R., 1967, 3, 290.

9 - H. A. BENESI et C. P. SMYTH, J. Chem. Phys., 1947, 15, 337.

10 - C. BERTHOMIEU et C. SANDORFY, J. Mol. Spectry., 1965, 15, 15.

11 - H. BONADEO et E. SILBERMAN, J. Mol. Spectry., 1969, 32, 214.

12 - H. BOUTIN, G. J. SAFFORD et V. BRAJOVIC, J. Chem. Phys., 1963, 39, 3135.

13 - G. BRIEGLEB, Z. Physik. Chem., 1941, 51B, 9.
Naturwiss, 1941, 29, 240.

14 - G. BRIEGLEB et W. STROMHEIER, Z. Elektrochem., 1953, 57, 662 et 668.

15 - D. M. BROUWER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1968, 87, 335 et 342.

16 - A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc., 1958, 248A, 169 et 1960, 255A, 32.

17 - A. D. BUCKINGHAM, Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 753.

18 - T. G. BURKE et D. F. SMITH, J. Mol. Spectry., 1959, 3, 381.

19 - A. M. BUSWELL, R. L. MAYCOCK et W. H. RODEBUSH, J. Chem. Phys., 1940, 8, 362.

20 - G. L. CARLSON, R. E. WITKOWSKI et W. FATELEY, Nature, 1966, 211, 1289.

21 - G. CHARLOT et B. TREMILLON, "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", Gauthier-Villards Ed., Paris 1963.

22 - A. F. CLIFFORD et A. G. MORRIS, J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 5, 71.

23 - P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON et M. REY-LAFON, J. Chim. Phys., 1969, 66, 668.

24 - P. COMBELAS, C. GARRIGOU-LAGRANGE et J. LASCOMBE, Ann. Chim. Paris, (sous presse).

25 - D. COOK, Canad. J. Chem., 1963, 41, 505, 2575 et 2794.

26 - D. COOK, Canad. J. Chem., 1964, 42, 2721.

27 - J. CORSET, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 1385 et 2045.

28 - R. COULON, J. Phys. Radium, 1952, 13, 371.

29 - L. COUTURE et J. P. MATHIEU, C. R. Acad. Sci., 1949, 228, 555 et 1950, 230, 1054.

30 - M. COUZI, Thèse 3e cycle, Bordeaux, 1966.

31 - M. COUZI et P. V. HUONG, Spectrochim. Acta, 1970, 26A, 49.

32 - M. COUZI et P. V. HUONG, C. R. Acad. Sci., 1970, 270B, 832.

33 - M. COUZI, J. LE CALVE, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, J. Mol. Structure, 1970, 5, 363.

34 - M. COUZI et P. V. HUONG, J. Chim. Phys., (sous presse).

35 - F. CRUEGE, P. PINEAU et J. LASCOMBE, J. Chim. Phys., 1967, 64, 1161.

36 - S. J. CYVIN, "Molecular vibrations and mean square amplitudes", Elsevier Pub. Co. Amsterdam, 1968.

37 - G. DALLINGA, E. L. MACKOR et A. A. VERRIJN STUART, Mol. Phys., 1958, 1, 123.

38 - P. DATTA et G. M. BARROW, J. Chem. Phys., 1965, 43, 2137.

39 - F. P. DEL GRECO et J. W. GRYDER, J. Phys. Chem., 1961, 65, 922.

40 - G. S. DENISOV, Opt. i Specktroskopiya, 1961, 11, 428.

41 - J. DEROUAULT, M. T. FOREL, J. GUILLERMET, J. LASCOMBE, J. LE CALVE, A. NOVAK, J. P. PERCHARD et M. L. JOSIEN, J. Chim. Phys., 1968, 65, 287.

42 - J. DEVAURE, G. TURRELL, P. VHUONG et J. LASCOMBE, J. Chim. Phys., 1968, 65, 1064.

43 - G. DUROCHER et C. SANDORFY, J. Mol. Spectry., 1965, 15, 22.

44 - A. FOLDES et C. SANDORFY, J. Mol. Spectry., 1966, 20, 262.

45 - "Fondements théoriques des Recherches sur les Actions Intermoléculaires", C. N. R. S., Bordeaux, 1965.

46 - J. D. FORRESTER, M. E. SENKO, A. ZALKIN et D. M. TEMPLE, Acta Cryst., 1963, 10, 486.

47 - E. U. FRANK et F. MEYER, Z. Elektrochem., 1959, 63, 571.

48 - K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, Z. Physik. Chem., 1930, 146A, 245.

49 - K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem., 1931, 37, 684.

50 - K. FREDENHAGEN, Z. Anorg. Allegem. Chem., 1934, 218, 161.

51 - K. FREDENHAGEN et H. FREDENHAGEN, Z. Anorg. Chem., 1939, 243, 39.

52 - H. FRITZSCHE, Z. Phys. Chem., 1964, 43, 154.

53 - H. FRITZSCHE, Spectrochim. Acta, 1965, 21, 799.

54 - K. J. GALLAGHER dans "Hydrogen Bonding", Pergamon Press, London, 1959.

55 - P. A. GIGUERE et R. SAVOIE, Canad. J. Chem., 1960, 38, 2467.

56 - R. J. GILLESPIE et E. A. ROBINSON, Canad. J. Chem., 1962, 40, 644.

57 - R. J. GILLESPIE et T. BIRCHALL, Canad. J. Chem., 1963, 41, 148.

58 - R. J. GILLESPIE et K. C. MOSS, J. Chem. Soc. A, 1966, 1170.

59 - R. J. GILLESPIE, Accounts of chem. Res., 1968, 1, 202.

60 - S. G. W. GINN et J. L. WOOD, Nature, 1963, 200, 467.

61 - P. GRANGE, J. LASCOMBE et M. L. JOSIEN, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 981.

62 - P. GRANGE et J. LASCOMBE, J. Chim. Phys., 1963, 60, 1119.

63 - P. GRANGE, Résultats non publiés.

64 - V. GUTMANN, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer-Verlag, Wien. New-York, 1968.

65 - D. HADZI et H. W. THOMPSON, "Hydrogen Bonding", Pergamon Press, London, 1959.

66 - D. HADZI dans "Molecular Spectroscopy VIII", London Butterwaths, 1965.

67 - W. C. HAMILTON et J. A. IBERS, "Hydrogen bonding in solids", W. A. Benjamin Inc., New-York Amsterdam, 1968.

68 - A. HANTZSCH, Ber., 1933, 66, 411.

69 - M. HAURIE, Thèse, Bordeaux, 1966.

70 - J. HEICKLEN et V. KNIGHT, Spectrochim. Acta, 1964, 20, 295.

71 - W. F. HERGET, N. M. GAILAR, R. J. LOWELL et A. H. NIELSEN, J. Opt. Soc. Amer., 1960, 50, 1264.

72 - G.HERZBERG, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand, New-York, 1965.

73 - G.HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand, New-York, 1965.

74 - D.K.HINDERMANN et C.D.CORNWELL, J. Chem. Phys., 1968, 48, 2017.

75 - H.HOGEVEEN, A.F.BICKEL, C.W.HILBERS, E.L.MACKOR et C.MACLEAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1967, 86, 687.

76 - H.HOGEVEEN, R. Trav. Chim. Pays-Bas, 1968, 87, 1315.

77 - J.L.HOLLENBERG, J. Chem. Phys., 1967, 46, 3271.

78 - M.HORAK, J.MORAVEC et J.PLIVA, Spectrochim. Acta, 1965, 21, 94.

79 - J.R.HOYLAND et L.B.KIER, Theoret. Chim. Acta, 1969, 15, 1.

80 - P.V.HUONG, J.LASCOMBE et M.L.JOSIEN, J. Chim. Phys., 1961, 58, 694.

81 - P.V.HUONG, J.LASCOMBE et M.L.JOSIEN, C.R. Acad. Sci., 1964, 259, 4244.

82 - P.V.HUONG et J.LASCOMBE, C.R. Acad. Sci;, 1965, 260, 6572.

83 - P.V.HUONG, M.COUZI et J.LASCOMBE, J. Chim. Phys., 1967, 64, 1056.

84 - P.V.HUONG et G.TURRELL, J. Mol. Spectry., 1968, 25, 185.

85 - P.V.HUONG, M.PERROT et G.TURRELL, J. Mol. Spectry., 1968, 28, 341.

86 - P.V.HUONG, M.COUZI et J.LASCOMBE, C.R. Acad. Sci., 1968, 260B, 172.

87 - P.V.HUONG, J.JACOB et J.VINCENT-GEISSE, C.R. Acad. Sci., 1968, 266B, 1117.

88 - P.V.HUONG et M.COUZI, J. Chim. Phys., 1969, 66, 1309.

89 - P.V.HUONG, M.COUZI, J.C.LASSEGUES et J.LASCOMBE, Proceeding of the XVe Colloq. Inter. Spectr., vol. 3, Madrid, 1969.

90 - P.V.HUONG et J.C.LASSEGUES, Spectrochim. Acta, 1970, 26A, 269.

91 - H.H.HYMAN, L.A.QUARTERMAN, M.KILPATRICK et J.J.KATZ, J. Phys. Chem., 1961, 65, 123.

92 - H.H.HYMAN et J.J.KATZ, dans "Non-Aqueous Solvant systems". T.C. Waddington Ed., Academic Press, London, 1965.

93 - A.V.IOGANSEN et G.A.KURKCHI, Opt. i Spectroskopiya, 1962, 13, 480.

94 - A.W.JACHE et G.H.CADY, J. Phys. Chem., 1952, 56, 1106.

95 - J.JANZEN et L.S.BARTELL, J. Chem. Phys., 1969, 50, 3611.

96 - E.A.JONES, J.S.KIRBY-SMITH, P.M.WOLTZ et A.H.NIELSEN, J. Chem. Phys., 1951, 19, 242.

97 - W.J.JONES, R.M.SEEL et N.SHEPPARD, Spectrochim. Acta, 1969, 25A, 385.

98 - M.L.JOSIEN, P.GRANGE et J.LASCOMBE, C.R. Acad. Sci., 1958, 246, 3339.

99 - M. L. JOSIEN, Pure and Appl. Chem., 1962, 4, 33.

100 - A. R. KATRIZKY et R. A. Y. JONES, Chem. and Ind., 1961, 722.

101 - M. KESSLER, H. RING, R. TRAMBARULO et W. GORDY, Phys. Rev., 1950, 79, 54.

102 - J. A. A. KETELAAR et W. VEDDER, J. Chem. Phys., 1951, 19, 654.

103 - J. A. A. KETELAAR et R. L. FULTON, Z. Elektrochem., 1960, 64, 641.

104 - M. KILPATRICK et F. E. LUBORSKY, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 577.

105 - M. KILPATRICK et F. E. LUBORSKY, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5865.

106 - M. KILPATRICK et J. I. LEWIS, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5186.

107 - M. KILPATRICK et J. G. JONES dans "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents", vol. II, J. J. Lagowski Ed., Academic Press, New-York, London, 1967.

108 - J. S. KITTELBERGER et D. F. HORNIG, J. Chem. Phys., 1967, 46, 3099.

109 - G. A. KUIPERS, D. F. SMITH et A. H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 1955, 25, 275.

110 - G. A. KUIPERS, J. Mol. Spectry., 1958, 2, 751.

111 - J. LASCOMBE, P. V. HUONG et M. L. JOSIEN, Bull. Soc. Chim. France, 1959, 1175.

112 - J. LASCOMBE, Thèse Bordeaux, 1960.

113 - J. LASCOMBE, J. LE CALVE et M. T. FOREL, C. R. Acad. Sci., 1964, 258, 5611.

114 - J. C. LASSEGUES, Y. GRENIE, J. C. CORNUT et P. V. HUONG, Spectrochim. Acta, (sous presse).

115 - J. LE CALVE, P. GRANGE et J. LASCOMBE, C. R. Acad. Sci., 1965, 260, 6065.

116 - J. P. LEICKNAM, Thèse, Paris, 1967.

117 - R. W. LONG, J. A. HILDEBRAND et N.E. MORRELL, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 182.

118 - E. L. MACKOR, C. MACLEAN et C. W. HILBERS, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1968, 87, 656.

119 - C. MACLEAN et E. L. MACKOR, J. Chem. Phys., 1961, 34, 2207 et 2208.

120 - C. MACLEAN et E. L. MACKOR, Disc. Faraday Soc., 1963, 34, 165.

121 - J. N. MACLEAN, F. J. C. ROSSOTI et H. S. ROSSOTI, J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24, 1549.

122 - D. N. MAGNUSON, Union Carbide Nuclear Company, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, 9 décembre 1954, (K. 1180).

123 - A. A. MASON et A. H. NIELSEN, J. Opt. Soc. Amer., 1967, 57, 1464.

124 - J. P. MATHIEU, "Spectre de vibration et symétrie des molécules et des cristaux" Hermann et cie, Paris, 1945.

125 - R. H. MAYBURY, S. GORDON et J. J. KATZ, J. Chem. Phys., 1955, 23, 1277.

126 - D. A. McCAULAY et A. P. LIEN, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2013.

127 - D. A. McCAULAY, W. S. HIGLEY et A. P. LIEN, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3009.

128 - F. A. MILLER, G. L. CARLSON, F. F. BENTLEY et W. H. JONES, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 135.

129 - I. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 513.

130 - K. NAKAMOTO, "Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds", J. Wiley and Sons Inc., New-York, London, 1963.

131 - R. NAKANE et T. OYAMA, J. Phys. Chem., 1966, 70, 1146.

132 - R. NEWMAN et R. M. BADGER, J. Chem. Phys., 1951, 19, 1207.

133 - G. A. OLAH, S. J. KUHN, W. S. TOLGYESI et E. B. BAKER, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2733.

134 - G. A. OLAH et T. E. KIOVSKY, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 4666.

135 -G. A. OLAH et M. B. COMISAROW, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 2955.

136 - R. A. ORIANI et C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 125.

137 - P. W. PARKER, A. H. NIELSEN et W. M. FLETCHER, J. Mol. Spectry., 1957, 1, 107.

138 - H. H. PERKAMPUS et E. BAUMGARTEN, Z. Elektrochem., 1963, 67, 576 et 1964, 68, 70.

139 - M. PERROT, G. TURRELL et P. V. HUONG, J. Mol. Spectry., 1970, 34, 47.

140 - G. C. PIMENTEL et A. L. McCLELLAN, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960.

141 - L. A. QUARTERMAN, H. H. HYMAN et J. J. KATZ, J. Phys. Chem., 1961, 65, 90.

142 - U. E. REVICH et S. A. STANKEVICH, Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R., 1966, 170, 1376.

143 - J. P. ROCHE et P. V. HUONG, J. Chim. Phys., 1970, 67, 211.

144 - W. G. ROTHSCHILD, J. Opt. Soc. Amer., 1964, 54, 20.

145 - W. G. ROTHSCHILD, J. Chem. Phys., 1968, 49, 2250.

146 - M. E. RUNNER, G. BALOG et M. KILPATRICK, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5183.

147 - M. L. N. SASTRI et D. F. HORNIG, J. Chem. Phys., 1963, 39, 3497.

148 - R. SAVOIE et P. A. GIGUERE, Canad. J. Chem., 1964, 42, 277.

149 - J. SHAMIR et H. H. HYMAN, J. Phys. Chem., 1966, 70, 3132.

150 - J. SHAMIR et J. SORIANO, J. Phys. Chem., 1970, 74, 133.

151 - D. W. A. SHARP, J. Chem. Soc., 1957, 3761.

152 - R. D. SHELTON et A. H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 1951, 19, 1312.

153 - J. M. SIMONS et J. A. HILDEBRAND, J. Amer. Chem. Soc., 1929, 46, 2183.

154 - D. F. SMITH, J. Chem. Phys., 1958, 28, 1040.

155 - D. F. SMITH, J. Mol. Spectry., 1959, 3, 473.

156 - D. F. SMITH, J. Chem. Phys., 1968, 48, 1429.

157 - J. W. SMITH et M. C. VITORIA, J. Chem. Soc., 1968(A), 2468.

158 - N. D. SOKOLOV, Vod. Svyaz' Izdatel' stvo Nauk, 1964, 7,
Ann. Chim. Paris, 1965, 10, 497.

159 - R. G. STEINHARDT Jr., G. E. S. FRESCH et M. W. JORDAN, J. Chem. Phys., 1965, 43, 4528.

160 - R. STEWART et L. J. MUENSTER, Chem. and Ind., 1961, 1906.

161 - R. M. TALLEY, H. M. KAYLOR et A. H. NIELSEN, Phys. Rev., 1950, 77, 529.

162 - T. E. THORPE et F. J. HAMBLY, J. Chem. Soc., 1889, 55, 163.

163 - R. TUBINO et G. ZERBI, J. Chem. Phys., 1969, 51, 4509.

164 - A. R. UBBELHODE et K. J. GALLAGHER, Acta Cryst., 1955, 8, 71.

165 - T. UEDA et T. SHIMANOUCHI, J. Mol. Spectry., 1968, 28, 350.

166 - P. VENKATESWARLU, J. Chem. Phys., 1951, 19, 293 et 1952, 20, 923.

166b - G. E. WALFAREN, J. Chem. Phys., 1970, 52, 4176.

167 - E. F. WESTRUM et E. S. BURNEY, J. Phys. Chem., 1961, 65, 344.

168 - K. B. WHETSEL et R. E. KAGARISE, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 315 et 329.

169 - A. M. WHITE et G. A. OLAH, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 2943.

170 - R. YAMADERA et S. KRIMM, Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 1677.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE- STRUCTURE DES COMPLEXES MOLECULAIRES DU FLUORURE D'HYDROGENE 3

Introduction 5

Chapitre 1 - Multimères du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse 7

I.1.1 - Multimères de HF 13

I.1.2 - Multimères mixtes de HF et DF 15

Chapitre 2 - Complexes moléculaires du fluorure d'hydrogène et des bases organiques en phase gazeuse 19

I.2.1 - Identification des complexes 21

I.2.2 - Libration du fluorure d'hydrogène dans le complexe 29

I.2.3 - Transfert de basicité dans les liaisons hydrogène 31

Chapitre 3 - Structure de vibration-rotation dans le spectre du complexe du fluorure d'hydrogène etd'acétonitrile en phase gazeuse 35

I.3.1 - Complexe $CH_3CN...HF$ 38

I.3.2 - Complexe $CD_3CN...HF$ 39

Chapitre 4 - Complexes du fluorure d'hydrogène et des bases organiques en phase liquide 43

I.4.1 - Complexes bimoléculaires 45

I.4.2 - Complexes multimoléculaires 47

I.4.3 - Complexes à liaisons hydrogène très fortes .. 54

I.4.4 - Spectre des bases complexées 57

Chapitre 5 - Etude comparée des caractéristiques spectrales de la liaison hydrogène F-H...B et de celles d'autres liaisons X-H...B 61

I. 5. 1 - Corrélations entre les fréquences de valence et de déformation 62

I. 5. 2 - Effets d'anharmonicité 62

I. 5. 3 - Effets isotopiques 67

DEUXIEME PARTIE - STRUCTURE DES SOLUTIONS IONIQUES DANS LE FLUORURE D'HYDROGENE LIQUIDE 71

Introduction 73

Chapitre 1 - Solutions de sels minéraux dans le fluorure d'hydrogène liquide 75

II. 1. 1 - Solutions de sels possédant un gros anion. Absence d'effet du cation 76

II. 1. 2 - Solutions de fluorures métalliques. Solvatation de l'ion F^- 79

Chapitre 2 - Solutions de bases organiques dans le fluorure d'hydrogène liquide 81

II. 2. 1 - Solutions d'amides. Spectre de l'ion amidium 83

II. 2. 2 - Solutions de quelques autres bases organiques. Spectre des bases protonées..... 87

Chapitre 3 - Solutions d'acides de Bronsted et de Lewis dans le fluorure d'hydrogène liquide. Mise en évidence des ions fluoronium 93

II. 3. 1 - Solutions d'acides faibles 94

II. 3. 2 - Solutions d'acides moyens. Solvatation de l'ion H^+ 95

II. 3. 3 - Mise en évidence de l'ion fluoronium 99

CONCLUSION 103

ANNEXE - CONDITIONS EXPERIMENTALES 107

BIBLIOGRAPHIE 111

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1970

Le Doyen,

J. VALADE